

SÉRIE A, N° 1576

N° D'ORDRE :

2442

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. ROCHAN ZAER

Licencié ès Sciences

*Diplômé de l'École de Chauffage Industriel et l'Institut de Psychologie Pédagogique
de l'Université de Paris.*

1^{re} THÈSE. — Contribution à la Détermination des
Températures des Flammes. Étude de la vaporisation
du carbone.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

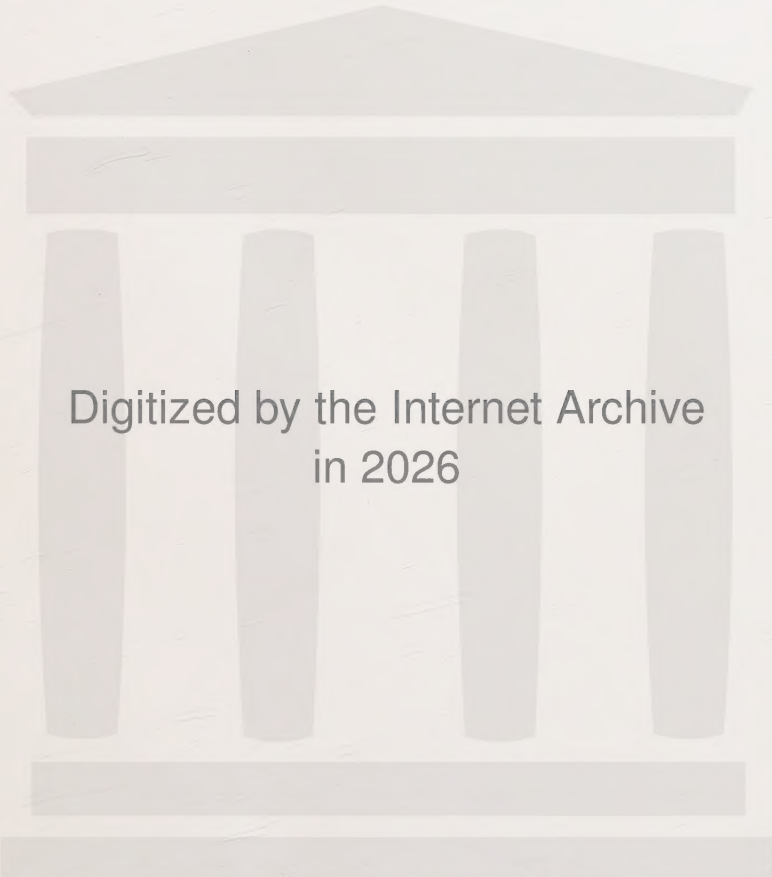
Soutenue le 24 Juin 1935, devant la Commission d'Examen :

MM. COTTON, *Président.*

DARMOIS, }
RIBAUD, } *Examineurs.*

Librairie L. RODSTEIN
17, rue Cujas, PARIS (V^e)

—
1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1576

N° D'ORDRE :

2442

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. ROCHAN ZAER

Licencié ès Sciences

*Diplômé de l'École de Chauffage Industriel et l'Institut de Psychologie Pédagogique
de l'Université de Paris.*

**1^{re} THÈSE. — Contribution à la Détermination des
Températures des Flammes. Étude de la vaporisation
du carbone.**

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenue le Juin 1935, devant la Commission d'Examen :

MM. COTTON, *Président.*

DARMOIS, }
RIBAUD, } *Examinateurs.*

Librairie L. RODSTEIN

17, rue Cujas, PARIS (V^e)

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire. M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.	T Chimie biologique.	A. DEBIERNE.	T Radioactivité.
M. CAULLEY.	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.	T Physique (P. C. B.).
G. URBAIN.	T Chimie générale.	L. DUNOYER.	Optique appliquée.
Émile BOREL.	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Jean PERRIN.	T Chimie physique.	M. JAVILLIER.	Chimie biologique.
H. ABRAHAM.	T Physique.	L. JOLEAUD.	Paléontologie.
E. CARTAN.	T Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY.	Zoologie.
M. MOLLIARD.	T Physiologie végétale.	F. PICARD.	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.	T Physiologie générale.	Henri VILLAT.	T Mécanique des fluides applications.
E. VESSIOT.	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB.	T Géologie.
A. COTTON.	T Recherches physiques.	P. PASCAL.	T Chimie minérale.
J. DRACH.	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M. FRÉCHET.	T Calcul des Probabilités Physique mathématique
Charles FABRY.	T Enseignement de physique.	E. ESCLANGON.	T Astronomie.
Charles PÉREZ.	T Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.
Léon BERTRAND.	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.	T Mécanique physique expérimentale.
P. PORTIER.	T Physiologie comparée.	Foch.	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD.	T Biologie expérimentale.	PAUTHENIER.	Physique (P. C. B.).
M. GUICHARD.	Chimie minérale.	De BROGLIE.	T Théories physiques.
Paul MONTEL.	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
P. WINTREBERT.	T Anatomie et histologie comparées.	P. JOB.	Chimie générale.
L. BLARINGHEM.	T Botanique.	LABROUSTE.	Physique du Globe.
O. DUBOSQ.	T Biologie maritime.	PRENANT.	Zoologie.
G. JULIA.	T Application de l'analyse à la Géométrie.	VILLEY.	Mécanique physique expérimentale.
C. MAUGUIN.	T Minéralogie.	BOHN.	Zoologie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	COMBES.	Botanique.
H. BÉNARD.	T Mécanique expérimentale des fluides.	GARNIER.	Calcul différentiel.
A. DENJOY.	T Calcul différentiel et calcul intégral.	PÉRES.	Mécanique des fluides.
L. LUTAUD.	T Géographie physique et géologie dynamique.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. B.).
Eugène BLOCH.	T Physique théorique et physique céleste.	LAUGIER.	Physiologie générale.
G. BRUHAT.	Physique.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique
E. DARMOIS.	Physique.	M. CURIE.	Physique (P. C. B.).
		G. RIBAUD.	T Hautes températures.
		CHAZY.	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.	Chimie (P. C. B.).
		GROZE.	Physique.
		DUPONT.	T Théories chimiques.
		LANQUINE.	Géologie.
		VALNOIR.	Mathématiques.

Secrétaire. A. PACAUD.

Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.



A SA MAJESTÉ IMPÉRIALE
REZA SHAH PAHLAVI.

Avec ma très respectueuse reconnaissance.

A mon Maître, Monsieur le Professeur G. RIBAUD.

Qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire
et à qui je dois de longues années d'enseignement
quotidien et mon initiation à la recherche scientifique.

PREMIÈRE PARTIE

DÉTERMINATION THÉORIQUE
ET EXPÉRIMENTALE DES TEMPÉRATURES
DES FLAMMES

CHAPITRE I

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ PARFAITS

Le calcul théorique des températures des flammes nécessite, comme nous le verrons plus loin, la détermination préalable des constituants de ces flammes après la combustion, et la connaissance de leurs chaleurs spécifiques.

Les progrès obtenus dans le domaine spectroscopique et les connaissances acquises sur la constitution moléculaire ont jeté un jour nouveau sur la question de la détermination théorique des chaleurs spécifiques et des constantes d'équilibre des réactions chimiques. Nous commencerons notre étude par l'exposé de ces principes, laissant de côté la partie classique de la question dont on trouvera l'exposé complet dans un article de M. le Professeur Ribaud (*Journal de Physique*, février 1935).

Nous rappellerons toutefois très rapidement la méthode d'Einstein sur laquelle sont basées les déterminations effectuées pendant ces dernières années, nous développerons ensuite les méthodes et les idées actuelles, et nous donnerons enfin des tables numériques de ces constantes, déterminées d'après les principes qui vont être exposés.

Méthode d'Einstein. — Pour interpréter la variation de la chaleur spécifique avec la température, Einstein admet que les atomes sont animés d'un mouvement d'oscillation. Pour calculer la chaleur spécifique correspondante il applique les lois de la thermodynamique en prenant pour l'énergie celle donnée par la formule de Planck pour un oscillateur harmonique de fréquence ν :

$$e_{\nu} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

dans une molécule-gramme il y a N molécules, on a donc pour énergie totale :

$$(1) \quad E = \frac{N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Soit c la chaleur spécifique à la température T, on a comme chaleur mise en jeu, ou autrement dit comme variation d'énergie pour une variation de température dT :

$$(2) \quad \begin{aligned} dE &= J c \cdot dT \\ c &= \frac{1}{J} \frac{dE}{dT} \end{aligned}$$

tirant $\frac{dE}{dT}$ de (1) et portant dans (2) on a en posant

$$(3) \quad \begin{aligned} \theta &= \frac{h\nu}{k} & \text{et} & & x &= \frac{\theta}{T} \\ c &= \frac{R}{J} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = f\left(\frac{\theta}{T}\right). \end{aligned}$$

R est la constante des gaz parfaits et h la constante de Planck.

La formule (3) donne la chaleur spécifique d'oscillation à la température T une fois qu'on connaît la valeur de la température caractéristique θ . Celle-ci est déterminée par la spectroscopie. Les valeurs de la fonction f sont données dans les tables de Landolt (1^{er} supp. ; p. 702). On trouvera les valeurs de la température caractéristique pour les divers gaz constituants habituels des flammes dans le tableau XIV.

Quand il y a plusieurs degrés de liberté on admet qu'aucune des fréquences n'est influencée par les autres, elle agit comme si elle était seule, les différentes énergies relatives à chaque oscillation prise individuellement devant être ajoutées pour avoir l'énergie totale. Par exemple pour CO^2 nous avons une oscillation de l'atome C suivant l'axe qui le joint aux atomes d'oxygène, deux oscillations suivant deux axes perpendiculaires situés dans un plan perpendiculaire au premier axe, enfin les oscillations symétriques des atomes oxygène ; on a donc si $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ sont les températures caractéristiques correspondantes :

$$c = 2f\left(\frac{\theta_1}{T}\right) + f\left(\frac{\theta_2}{T}\right) + f\left(\frac{\theta_3}{T}\right).$$

Actuellement les progrès obtenus dans le domaine spectroscopique et les connaissances acquises sur les constitutions moléculaires et les noyaux atomiques ont permis de déterminer les chaleurs spécifiques des corps diatomiques à des températures élevées avec une exactitude beaucoup plus grande que celle donnée par la formule d'Einstein.

En effet la molécule n'est pas tout à fait un oscillateur harmonique comme le considère la formule de Planck. Or, l'oscillation anharmonique d'un vibreur augmente l'énergie potentielle, ce qui donne lieu à un gain dans la capacité d'absorption de la chaleur. Il faut donc tenir compte de cette contribution. Il faut considérer également le changement d'énergie dû à la distension moléculaire et la variation du moment d'inertie par suite des forces centrifuges, du changement d'énergie dû aux niveaux électroniques qui peuvent exister, etc. On voit ainsi qu'une sommation de plusieurs termes doit être considérée pour le calcul exact de la chaleur spécifique et non une simple intégration.

Avant d'aborder le principe et la méthode de calcul il nous est indispensable de rappeler très brièvement quelques définitions d'expressions employées dans les théories quantiques¹ dont nous devons faire usage ainsi que les terminologies courantes pour les différents états atomiques et moléculaires.

On sait, à la suite des études de Rutherford et Bohr,

1. Pour plus de détails voir par exemple :

Eugène Bloch, L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta, Cours de la Sorbonne.

Léon et Eugène Bloch, Structures des atomes et des molécules; Rapport au Congrès international d'Électricité. Volume II, 1^{re} section.

que l'atome est constitué par un noyau de charge positive autour duquel gravitent les électrons chargés négativement. Ces électrons seraient répartis par anneaux ou couches (niveaux) successives, chaque couche ne pouvant contenir qu'un nombre d'électrons limité par des conditions de stabilité, que ces électrons ne peuvent occuper dans l'atome que certaines trajectoires dites « trajectoires stables » qui sont définies par des conditions des quanta. Ces conditions conduisent à attacher à chaque électron un ou plusieurs nombres quantiques dont la valeur numérique définit entièrement la trajectoire de l'électron en forme et en grandeur. Les valeurs numériques des nombres quantiques peuvent être modifiées pour certains électrons de l'atome, par des actions extérieures, telles que le choc d'un autre atome, d'une particule α ou β , etc. L'électron passe alors de sa trajectoire primitive sur une autre, et l'atome passe de l'état « normal » à un état « excité ». La quantité d'énergie qu'il possède dans les deux états n'est pas la même ; ces états, ainsi que tous ceux qui peuvent être atteints par un mécanisme analogue, représentent des « niveaux énergétiques » différents, dont le plus bas est celui qui correspond à l'état normal.

On attache à chaque électron un nombre quantique qui est lié à l'énergie totale de l'électron sur son orbite par une relation définie. On le désigne par la lettre n et on l'appelle le quantum total ou principal.

Le quantum total peut prendre des valeurs 1, 2, 3, etc. Pour $n = 1$ l'électron est placé au niveau énergétique le plus profond, on dit qu'il appartient à la couche K. Les électrons dont le quantum total est 2, 3, etc. forment de même des couches M, N, etc.

Ces niveaux énergétiques K, L, M, etc. sont souvent multiples. Pour se rendre compte de cette multiplicité on est conduit à attribuer à chaque électron un deuxième nombre quantique l proportionnel au moment de la quantité de mouvement de l'électron dans son mouvement azimutal autour du noyau et appelé le quantum azimutal. Le nombre l prend des valeurs 0, 1, 2, 3, etc., avec la condition d'être inférieur ou égal à n (quantum total). Ceci étant, la subdivision des niveaux électroniques en sous-groupes se fait de la manière suivante :

Dans la couche K les électrons dont le quantum total est 1 ne peuvent pas avoir d'autre quantum azimutal l que 0 ; ils ne forment donc qu'un seul groupe. Dans la couche L, la valeur 2 de quantum total permet les deux valeurs 0 et 1 pour le quantum l ; les électrons de cette couche se divisent donc en deux sous-groupes que l'on désignera respectivement par L_0 et L_1 , de même pour M dont $n = 3$ on aura M_0 , M_1 , M_2 , etc.

Tenant compte de l'existence hypothétique d'une quantité de mouvement de rotation propre de l'électron (supposé sphérique) autour d'un de ses diamètres on attribue un troisième nombre quantique désigné par « s » (spin).

L'interprétation quantique des séries des raies spectrales conduit à assigner à « s » la valeur $\frac{1}{2}$. Dans certaines théories on est amené à composer les deux vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{s}$, on obtient ainsi pour chaque nombre quantique azimutal l un nombre quantique J dit quantum interne qui est susceptible de prendre deux valeurs numériques $J = l \pm \frac{1}{2}$, ce qui conduit à un dédoublement du niveau en question.

On convient d'appeler électron $s, p, d, f, g \dots$ les électrons dont le quantum azimutal est respectivement égal à : 0, 1, 2, 3, ... Ainsi, par exemple, la structure de l'atome de sodium est représentée par le symbole $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ les chiffres 1, 2, ... en facteur représentent le quantum total et les exposants le nombre des électrons. Le symbole ci-dessus veut dire 2 électrons s de quantum total 1, 2 électrons s de quantum total 2, 6 électrons p de quantum total 2, etc.

Modes de couplage. — Les vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{s}$ ci-dessus mentionnés peuvent être composés de plusieurs manières. Si le vecteur $\vec{l}$ d'une part et les vecteurs $\vec{s}$ d'autre part sont fortement couplés entre eux on doit composer à part les vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{s}$ puis composer les résultantes $\vec{S}$ et $\vec{L}$ pour avoir le vecteur $\vec{J}$; on a ainsi un couplage « normal ». Les valeurs de $\vec{L}$ seront entières; les valeurs de $\vec{S}$ seront entières ou semi-entières

$$\left(\begin{array}{ccc} 1 & 3 & 5 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \dots \right),$$

selon que le nombre des électrons est pair ou impair.

Si au contraire les $\vec{l}$ et $\vec{s}$ de chaque électron sont beaucoup plus fortement couplés entre eux qu'avec les vecteurs des autres électrons, on compose alors les divers vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{s}$ pour avoir le vecteur $\vec{j}$; on compose ensuite les vecteurs $\vec{j}$ ainsi déterminés. C'est un couplage dit « anormal ». Il y a des cas intermédiaires entre ces deux cas extrêmes avec passage progressif de l'un à l'autre.

Multipléts normaux. — Nous avons vu que les termes des multipléts normaux provenant d'une même configuration électronique correspondent chacun à une même valeur de L (quantum azimuthal résultant).

Suivant que L aura l'une des valeurs 0, 1, 2, ... on dit qu'il s'agit d'un terme S, P, D, F, ... La multiplicité de ces termes dépend de la valeur du spin résultant S qui se trouve associé à L pour donner la résultante J. Si $S = \frac{1}{2}$ les seules valeurs possibles de J sont $L \pm \frac{1}{2}$; on a ainsi des termes doubles ou « doublets », ce qu'on indiquera en écrivant le chiffre 2 en haut et à gauche de la lettre représentative du terme. En même temps, on écrira en indice en bas à droite les valeurs de J. Ainsi les divers termes de doublets seront :

$${}^2S_{\frac{1}{2}}; \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}, \quad {}^2P_{\frac{3}{2}}; \quad {}^2D_{\frac{3}{2}}, \quad {}^2D_{\frac{5}{2}}; \quad {}^2F_{\frac{5}{2}}, \quad {}^2F_{\frac{7}{2}}.$$

Si le spin résultant S est égal à 1, les valeurs de J correspondant à une valeur de L seront : $L - 1, L, L + 1$, on a des termes de triplet (sauf pour $L = 0$)

$${}^3S_1; \quad {}^3P_0, \quad {}^3P_1, \quad {}^3P_2; \quad {}^3D_1, \quad {}^3D_2, \quad {}^3D_3; \quad {}^3F_2, \quad {}^3F_3, \quad {}^3F_4 \dots$$

Si S a la valeur $\frac{3}{2}$ on a les termes de quadruplets,

$${}^4S_{\frac{3}{2}}; \quad {}^4P_{\frac{1}{2}}, \quad {}^4P_{\frac{3}{2}}, \quad {}^4P_{\frac{5}{2}}; \\ {}^4D_{\frac{1}{2}}, \quad {}^4D_{\frac{3}{2}}, \quad {}^4D_{\frac{5}{2}}, \quad {}^4D_{\frac{7}{2}}; \quad {}^4F_{\frac{3}{2}}, \quad \text{etc.}$$

Enfin pour $S = 0$ on a des simplets,

$${}^1S_0; \quad {}^1P_1, \quad {}^1D_2, \quad {}^1F_3 \dots$$

REMARQUE. — Il ne faut pas confondre le symbole S qui représente un terme de quantum azimutal nul avec le même symbole lorsqu'il représente le spin résultant d'un vecteur.

Cas des molécules. — On a des notations analogues pour les molécules, les lettres ordinaires sont remplacées par les lettres grecques ; c'est ainsi que Λ joue le même rôle pour les molécules que le nombre L pour les atomes. De même que les termes spectraux atomiques se classent en termes $S, P, D, F...$ selon que

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

on désigne les termes moléculaires pour lesquels : $\Lambda = 0, 1, 2, 3...$ par $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi...$ les multiplets sont désignés de la même façon.

Ces préliminaires rappelés, nous sommes maintenant en mesure d'aborder notre étude dont voici le principe :

Nous considérons un état quantique donné et nous calculons le nombre de molécules présentes dans cet état, par l'application de la loi de Maxwell-Boltzmann. Nous multiplions le nombre des molécules par leur énergie respective pour obtenir l'énergie totale du niveau quantique en question ; nous faisons ensuite la somme pour tous les niveaux quantiques pour obtenir l'énergie totale de la molécule de gaz. Ayant cette énergie E , comme nous avons vu précédemment, on a pour la chaleur spécifique due aux contribu-

tions de vibration, électroniques, etc..., en choisissant convenablement les unités 1 $C = \frac{dE}{dT}$.

D'après Boltzmann, le nombre de molécules qui dans un état d'équilibre ont une énergie E_i est donné par la relation :

$$(5) \quad n_i = ap_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

le nombre total N des molécules est évidemment égal à

$$(6) \quad N = \sum n_i = a \sum p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

et l'énergie totale E est donnée par :

$$(7) \quad E = \sum n_i E_i = a \sum p_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

éliminant a entre (6) et (7) on a :

$$(8) \quad E = N \frac{\sum p_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{R}{K} \frac{\sum p_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

dans lequel E_i est l'énergie par molécule pour un état donné ; p_i est le poids statistique donné en fonction du nombre quantique J par une relation de forme :

$$p_i = (2J + 1)(2i_1 + 1)(2i_2 + 1)$$

pour une molécule diatomique.

1. Pour ne pas entraîner la quantité J (équivalent mécanique de la calorie) nous considérons la chaleur spécifique énergétique.

On a ensuite :

$$(9) \quad C = \frac{dE}{dT} = \frac{R}{kT^2} \left[\frac{\sum p_i E_i^2 e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} - \left(\frac{\sum p_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \right)^2 \right] \\ = \frac{R}{kT^2} \left[\frac{\sum D}{\sum A} - \left(\frac{\sum B}{\sum A} \right)^2 \right].$$

Avec

$$(10) \quad \begin{cases} A_i = p_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \\ B_i = p_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \\ D_i = p_i E_i^2 e^{-\frac{E_i}{kT}} \end{cases}$$

les signes Σ devant être pris pour tous les états quantiques y compris les états électroniques ou nucléaires que la molécule en question peut assumer.

En ajoutant au résultat de cette équation la valeur de $\frac{5}{2}R$ on a la capacité calorifique totale vraie à pression constante, venant de toutes les sources sauf la capacité qui résulte de la dissociation ou du fait que le gaz, n'est pas à l'état parfait.

Le calcul est assurément fort long ; mais de toute façon il n'est pas inextricable. Il a l'avantage qu'une fois terminé, on est certain d'une approximation très largement suffisante, qui est de l'ordre de 0,005 calories-mol.-deg. à 500° K et de 0,03 à 5000° K.

REMARQUE. — Aux températures très élevées où le nombre des termes qui interviennent dans les sommes de la formule (9) est grand on a intérêt, dans certains

cas, à remplacer la formule (9) par une expression approchée. Ceci réduit dans une certaine mesure le travail et les résultats sont suffisamment exacts.

$$\text{Posons} \qquad Q = \Sigma A. \qquad (11)$$

En dérivant deux fois la relation (11) par rapport à T, et en résolvant les relations obtenues par rapport à Q et ses dérivées on trouve :

$$(12) \qquad \Sigma B = kT^2 \frac{dQ}{dT},$$

$$(13) \qquad \Sigma D = k^2 T^4 \frac{d^2 Q}{dT^2} + 2k^2 T^3 \frac{dQ}{dT}.$$

Remplaçons dans (9) les termes par leurs valeurs d'après (11), (12), (13), nous trouverons après réduction :

$$(14) \quad C = R \left[\frac{2T}{Q} \cdot \frac{dQ}{dT} - \frac{T^2}{Q^2} \left(\frac{dQ}{dT} \right)^2 \right] + \frac{RT^2}{Q} \frac{d^2 Q}{dT^2}.$$

Les différents termes de la formule (14) sont développables en séries ; l'opération consiste donc à développer en série Q et ses dérivées, en arrêtant le développement aux quelques premiers termes et en remplaçant dans (14) les termes exponentiels par leurs valeurs en T et ses puissances.

Pour bien illustrer la méthode nous allons appliquer ce qui précède au cas de l'oxygène.

Interprétation spectroscopique de la molécule d'oxygène.
— Dans le spectre de l'oxygène moléculaire, on distingue deux systèmes de bandes : le système Schumann-Runge

situé dans l'ultra-violet [ce système est photographié en émission aussi bien qu'en absorption (*aC* : 1, 2)], puis le système d'absorption atmosphérique se trouvant dans le proche infra-rouge.

Les résultats de ces données expérimentales sont discutés par Ossenbruggen (*aC*, 7) et Mulliken (*aC*, 5). L'interprétation de ce dernier auteur s'accorde bien avec les propriétés magnétiques (*aC*, 4) de la molécule d'oxygène et est confirmée par l'identification et l'analyse d'une centaine de raies faibles qui ont leur origine dans les isotopes O^{18} et O^{17} (*aC*, 8).

D'après ces études, l'état fondamental de la molécule oxygène est l'état $^3\Sigma$ dont les trois composantes sont appelées par Mulliken F_1 , F_2 , F_3 .

L'énergie de couplage de F_2 dépasse celle des autres formes de 2 cm.^{-1} soit 6 calories par molécule.

Énergie de vibration. — Une équation peut représenter les niveaux vibrationnels des trois formes ci-dessus mentionnées. Nous adoptons la relation :

$$\nu = 1565,37\nu - 11,37\nu^2$$

établie par Birge et Sponer (*aC*, 4) d'après une analyse très détaillée qu'ils ont faite sur les données des bandes Schumann-Runge (*aC*, 3).

ν correspond à l'énergie de vibration exprimée en nombre d'ondes en excès par rapport à l'énergie de la molécule dans le niveau le plus bas ($\nu = 0$).

Énergie de rotation. — Des équations donnant l'énergie de rotation sont données par plusieurs auteurs : Dieke et Babcock, Ossenbruggen, Mecke et Wurms.

Nous adoptons la relation :

$$F(K) = (1,438 - 0,01596\nu) \cdot K(K+1) - 0,00000486K^2(K+1)^2$$

qui exprime l'énergie en cm.^{-1} en fonction du nombre quantique K , K étant le moment de rotation mécanique qui est le phénomène principal.

Les molécules d'oxygène ayant des niveaux rotationnels alternés, on emploie seulement les valeurs impaires de K . Ainsi cette relation donne l'énergie rotationnelle des molécules qui possèdent dans l'état $^3\Sigma$ la forme F_2 . Pour les isomères F_1 et F_3 , on a des valeurs qui sont approximativement de 2 cm.^{-1} plus faibles pour un même nombre quantique K .

De cette différence d'énergie de couplage du multiplet normal résultent des doublets qu'on constate dans le spectre de l'oxygène moléculaire. La mesure de la largeur de ces doublets permet donc de mesurer le niveau énergétique de F_1 et F_3 .

Le diagramme suivant montre l'espacement des niveaux énergétiques de l'oxygène, les séparations des niveaux rotationnels sont grandement exagérées.

Les tableaux I et II montrent l'effet de la température sur la distribution des molécules dans divers niveaux quantiques que la molécule oxygène peut assumer.

Poids statistiques. — Comme nous avons vu plus haut, le poids statistique est donné en fonction du nombre quantique J par la relation :

$$p_i = (2J+1)(2i_1+1)(2i_2+1) ;$$

pour l'oxygène il n'y a pas de spin nucléaire, il en résulte que $p_i = 2J + 1$ avec $J = L + 1$, L , $L - 1$, respectivement pour F_1 , F_2 , F_3 .

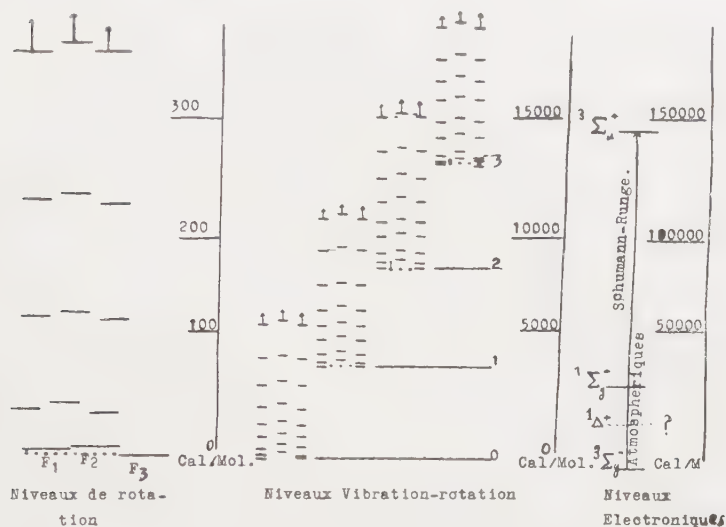


Fig. 1. Niveaux energetiques de O_2 .

Chaleurs spécifiques. — Ayant ainsi préparé les calculs préliminaires, on déduit les chaleurs spécifiques en appliquant la formule générale (9).

Bien que les chaleurs spécifiques au-dessous de $300^\circ K$ ne nous intéressent pas au point de vue des calculs des températures des flammes, pour donner un exemple complet nous reproduisons les chaleurs spécifiques de l'oxygène calculées depuis $0,02 K$ à $5000^\circ K$. Les calculs ont été faits en considérant le gaz comme parfait (B, 58).

On trouve dans le tableau VI les valeurs pour les

basses températures. Les valeurs de la chaleur spécifique de l'oxygène entre 300 et 5000° K sont reproduites dans le tableau VII [colonne intitulée $O^2(A)$].

TABLEAU I
DISTRIBUTION ÉLECTRONIQUE ET ROTATIONNELLE
DES MOLÉCULES OXYGÈNE AU-DESSOUS DE 10° K.

T° K	NIVEAUX POUR LESQUELS K = 1			NIVEAUX K = 3	NIVEAUX K = 5
	F ₃	F ₁	F ₂		
0,025	99,9998	0,0002	»	»	»
0,050	99,71	0,29	»	»	»
0,075	96,63	3,37	»	»	»
0,100	89,2	10,8	»	»	»
0,125	79,7	20,3	»	»	»
0,150	70,6	29,4	»	»	»
0,175	62,8	37,2	»	»	»
0,200	56,3	43,7	»	»	»
0,250	47,1	52,9	»	»	»
0,50	29,5	70,2	0,3	»	»
0,75	24,4	74,4	1,2	»	»
1,00	21,8	75,1	3,1	»	»
2,00	17,1	71,6	11,3	»	»
3,00	15,5	67,7	16,6	0,2	»
4,00	14,1	64,4	19,9	1,4	»
5,00	13,1	61,5	21,6	3,8	»
6,00	12,4	58,2	22,3	7,1	»
7,00	11,5	54,9	22,4	11,1	0,1
8,00	10,8	51,6	22,1	15,3	0,2
9,00	10,1	48,6	21,7	19,1	0,5
10,00	9,5	45,8	21,0	22,8	0,9

TABEAU II

POURCENTAGE DE DISTRIBUTION DES MOLÉCULES OXYGÈNE
PARMI LES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE L'ÉTAT NORMAL $^3\Sigma$
ET L'ÉTAT EXCITÉ $^1\Sigma$.

T° K	$^3\Sigma, 0$	$^3\Sigma, 1$	$^3\Sigma, 2$	$^3\Sigma, 3$	$^3\Sigma, 4$	$^3\Sigma (5 - \infty)$	$^1\Sigma$
298,1	99,94	0,06	0,00	»	»	»	»
400	99,62	0,38	0,00	»	»	»	»
500	98,83	1,16	0,01	»	»	»	»
600	97,54	2,40	0,06	0,00	»	»	»
700	95,80	4,01	0,18	0,01	»	»	»
800	93,73	5,85	0,38	0,02	0,00	»	»
900	91,47	7,77	0,69	0,06	0,01	»	»
1 000	89,06	9,69	1,10	0,13	0,02	»	»
1 250	82,90	14,09	2,47	0,44	0,08	0,02	»
1 500	76,95	17,61	4,13	0,99	0,24	0,08	»
1 750	71,46	20,22	5,85	1,72	0,52	0,23	»
2 000	66,51	22,07	7,46	2,56	0,89	0,51	0,00
2 500	58,09	24,09	10,14	4,32	1,87	1,47	0,02
3 000	51,29	24,68	12,03	5,93	2,95	3,06	0,07
4 000	41,18	23,86	13,96	8,23	4,89	7,54	0,34
5 000	34,03	22,04	14,39	9,45	6,24	12,98	0,87

En traçant la courbe représentative d'après les données du tableau VI on constate deux maxima situés au-dessous de 2° K. Ils sont dus à la contribution électronique résultant de l'absorption d'énergie par les molécules qui subissent une transition de F_3 à F_1 et à F_2 ; une partie ascendante entre 2° K et 10° K qui repré-

sente l'accroissement de la chaleur spécifique de rotation.

De 10 à 300° K la variation est très faible et la courbe représentative parcourt un palier presque horizontal. Enfin dans l'intervalle de 300 à 5000° K on a un accroissement continu avec la température.

On voit sur ce dernier tableau que les chaleurs spécifiques dépassent considérablement la valeur de $\frac{9}{2}R$ qui était considérée par la théorie de l'équipartition comme une valeur limite.

Comme nous l'avons remarqué dans le cas général, ceci tient principalement aux causes suivantes :

- 1° Variation du moment d'inertie ;
- 2° Caractère anharmonique de la vibration moléculaire ;
- 3° Énergie absorbée par un changement de structure électronique.

Pour se donner une idée de l'ordre de grandeur de chacun de ces facteurs pour chaque molécule qu'on étudie, on peut procéder de la façon suivante :

1° Si dans l'application de la formule (9) on se limite aux états quantiques qui comprennent les niveaux rotationnels de l'oxygène normal $^3\Sigma$ dans son niveau vibrationnel inférieur ($v=0$), on obtient une chaleur spécifique rotationnelle hypothétique qui dépasse pour l'oxygène à 5000° de 0,06 calories la valeur de l'équipartition. L'interprétation physique de ce fait est dans l'absorption d'énergie produite par la distension moléculaire due à l'influence des forces centrifuges aux grandes vitesses de rotation.

2° En faisant un second calcul et considérant cette fois

tous les niveaux vibrationnels de l'état normal $^3\Sigma$, on obtient une seconde courbe de chaleur spécifique dont la différence avec la première représente la chaleur spécifique de vibration.

Pour l'oxygène, cette composante atteint l'équipartition à 2500°K et dépasse celle-ci de 0,30 calories à 5000°K .

3° Étendons maintenant nos calculs aux états électroniques existants ($^1\Sigma$ pour l'oxygène qui nous occupe), nous obtenons la chaleur spécifique totale et la différence avec la somme des précédentes contributions donne la contribution d'origine électronique.

Pour l'oxygène, cette contribution (sans tenir compte de l'existence possible d'un autre niveau $^1\Delta$ dont nous parlerons dans la suite) devient appréciable à 2500°K et atteint 0,25 calorie à 5000°K .

Approximation et possibilité d'erreurs. — Ces calculs, basés sur des données spectroscopiques, sont effectués avec une très grande précision ne laissant aucun doute sur leur exactitude ; l'approximation est de quelques millièmes de calorie par molécule et par degré, à la température ambiante, et de 0,03 pour les températures de l'ordre de 5000°K . Mais il peut y avoir une erreur du fait de l'existence de certains niveaux énergétiques ignorés encore actuellement.

L'oxygène fournit un exemple de ce genre. En effet Mulliken et Huckel (*aC*, 5, 14) par suite de certaines déductions théoriques prévoient à mi-chemin des niveaux $^1\Sigma$ et $^3\Sigma$ un autre niveau métastable $^1\Delta$; si on admet l'existence de $^1\Delta$ et qu'on prenne pour son énergie la valeur attribuée par Huckel, on aura une contri-

bution de cette source qui devient efficace à 1250° K et qui atteint $0,25$ à 2500° K, valeur qui, pour $^1\Sigma$, n'est atteinte qu'à 5000° K. Il résulte donc une sensible modification dans les calculs faits sans introduction de ce terme.

Dans une intéressante expérience faite, aux laboratoires de Pittsburgh Experiment Station (B, 56), pour la détermination de la chaleur spécifique de l'oxygène par l'explosion de l'ozone, l'auteur trouvant des valeurs expérimentales plus grandes que celles que donne le calcul théorique, il attribue l'excédent à l'influence de l'état $^1\Delta$. En faisant plusieurs explosions autour de 2400° K, il localise un point à 2380° K, pour lequel il détermine la chaleur spécifique moyenne. Cette valeur présente une différence de $0,141 \pm 0,02$ avec la valeur théorique. Partant de cette donnée, il calcule l'énergie de $^1\Delta$ et le place à $0,75 \pm 0,05$ volt, soit

$$17\,200 \pm 1\,000 \text{ calories.}$$

Ajoutant alors la contribution de cette source aux valeurs précédentes, il trouve un tableau de chaleurs spécifiques de l'oxygène que nous avons reproduit dans le tableau VII à la colonne intitulée $O^2(B)$. Ces nouvelles valeurs coïncident très bien avec ses valeurs expérimentales.

L'explosion de l'ozone est une des rares réactions qui présentent l'avantage que les produits de réaction sont constitués par un seul corps, qui est précisément le corps dont on veut étudier les propriétés. Cet avantage réduit considérablement les causes d'erreurs, et par suite on peut se fier aux résultats obtenus. Mais il est de toute évidence que les expériences calorimétriques où rentrent

à la fois plusieurs facteurs : pression, température, dilatation des parois, temps et vitesse de l'explosion, etc., aussi précises qu'elles soient, ne peuvent jamais donner la précision fournie par la spectroscopie. Pour décider, il faut donc que les spectroscopes nous fournissent la preuve définitive de l'existence de ce niveau.

Quoi qu'il en soit, la formule théorique que nous avons donnée reste exacte et générale. Ce sont seulement les valeurs numériques de la colonne $O^2(A)$ qui subissent une modification. Une fois qu'on connaît l'existence de ${}^1\Delta$ ou tout autre état quantique qu'on peut découvrir avec leurs constantes énergétiques, il suffit d'ajouter la contribution due à ces sources nouvelles. Il est donc à remarquer que ces changements sont toujours additifs et ne peuvent jamais diminuer les valeurs que nous avons reproduites dans nos tables.

Remarque. — Dans certains cas, où on a à considérer uniquement la contribution due à la chaleur spécifique moyenne de vibration, il est plus simple d'employer la formule suivante, dont l'établissement est basé sur les mêmes considérations statistiques que la formule d'Einstein, et dans laquelle on tient compte de tous les états vibrationnels existants.

$$C_v = \frac{5}{2} \cdot R + \frac{1}{T - 300} \times \frac{E_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} + E_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} + \dots}{1 + e^{-\frac{E_1}{RT}} + e^{-\frac{E_2}{RT}} + e^{-\frac{E_3}{RT}} + \dots},$$

E_1 est la séparation du premier niveau vibrationnel au-dessus du niveau fondamental, E_2 la séparation du second niveau vibrationnel au-dessus du niveau fondamen-

tal, E_3 la troisième, etc., exprimée en calories par molécule.

A titre d'indication nous reproduisons les séparations des neuf premiers niveaux inférieurs de l'oxygène calculées par le P^r R.-T. Birge.

TABLEAU III

SÉPARATIONS DES NEUF PREMIERS NIVEAUX VIBRATIONNELS
DE L'OXYGÈNE EXPRIMÉES EN CM^{-1} .

$v. . . .$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
$\Delta G. . .$	1566,4	1533,9	1511,4	1488,9	1466,3
$v. . . .$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{17}{2}$	
$\Delta G. . .$	1443,7	1421,1	1398,5	1375,9	

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS TRI ET POLY-ATOMIQUES
— Notre formule générale s'applique également aux cas de molécules tri- ou poly-atomiques. Mais l'application de cette formule suppose la connaissance préalable de données spectroscopiques suffisantes. Malheureusement ces données manquent.

Toutefois en ce qui concerne la molécule CO_2 , on possède par suite des études de Fermi (*cC*, 4), Dennison, Adel (*cC*, 5) des connaissances assez étendues pour qu'on puisse aborder les calculs exacts, mais malheureusement aussitôt qu'on dépasse les deux premiers niveaux, ceux-ci deviennent très complexes et les calculs deviennent longs et très difficiles, exigeant de plus, des connaissances spectroscopiques beaucoup plus étendues. De sorte que, dans l'état actuel, dans la région des

températures élevées qui nous intéresse particulièrement, à notre connaissance, on n'a pas encore abordé les calculs exacts. Nous signalons un article récent (B, 62) où l'auteur calcule les chaleurs spécifiques exactes de CO^2 jusqu'à 1000°K .

Nous sommes obligés donc jusqu'à nouvel ordre pour les corps tri- et poly-atomiques de prendre comme base de nos calculs les valeurs données par la méthode d'Einstein, et puis de les corriger à mesure que les connaissances spectroscopiques permettent de calculer les contributions dues aux caractères anharmoniques et d'autres contributions dont nous avons parlé longuement au sujet des corps di-atomiques.

Nous reproduisons dans le tableau VII les valeurs des chaleurs spécifiques de CO^2 données par l'auteur de l'article ci-dessus rappelé. Ces valeurs sont déduites des calculs directs jusqu'à 1000°K . Les valeurs de 1000 à 3500°K sont les valeurs données par la méthode d'Einstein et corrigées pour la contribution due au caractère anharmonique de la molécule.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS MONO-ATOMIQUES. — Nous avons omis à dessein de parler jusqu'ici de la chaleur spécifique des corps monoatomiques. On l'a considérée jusqu'ici comme constante et égale à

$$\frac{5}{2} \cdot R = 4,965.$$

Après l'étude que nous venons de faire sur le rôle important que joue le changement d'état électronique dans les valeurs des chaleurs spécifiques, il n'est pas illogique de penser, que les chaleurs spécifiques des corps monoatomiques également sont fonction de la

température. L'accroissement est seulement faible et difficile à apprécier aux températures ordinairement utilisées, mais il devient important aux températures très élevées.

Pour donner un ordre de grandeur, nous avons calculé par l'application de la formule générale (9) la chaleur spécifique de l'oxygène atomique en nous étendant aux niveaux les plus stables de l'oxygène atomique à savoir : 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 , 1S_0 ; les résultats de ces calculs sont consignés dans le tableau V. Jusqu'à 2500° K on a pratiquement la valeur de $\frac{5}{2} \cdot R = 4,965$; à partir de 3000° K la différence avec la valeur $\frac{5}{2} \cdot R$ est de l'ordre du centième et atteint à 5000° K une différence de 0,22 qui n'est pas du tout négligeable dans les calculs précis.

On a reproduit également dans le tableau IV les valeurs de l'énergie et les poids statistiques qui ont servi dans les calculs du tableau V, ainsi que la distribution (rapportée au nombre total des atomes) des atomes oxygènes dans les différents niveaux ci-dessus rappelés.

CHALEURS SPÉCIFIQUES SOUS PRESSION

La plupart des explosions se produisent dans un vase clos où règne une pression plus ou moins élevée. Pour étudier les phénomènes de la combustion dans ces cas,

il est très important de connaître la variation de la chaleur spécifique avec la pression.

On ne trouve pas, dans la littérature, des données suffisantes sur la question. Pour compléter notre étude sur les chaleurs spécifiques il nous a fallu préparer le plus possible de renseignements à ce sujet. Nous avons ainsi calculé, par la méthode que nous allons décrire très rapidement, les chaleurs spécifiques des principaux gaz constituants habituels des flammes, pour diverses pressions de 1 à 200 atmosphères et à des températures différentes. Les résultats de ces calculs sont consignés dans les tableaux IX à XIII.

Méthode de calcul. — On trouve dans tous les traités de thermodynamique, l'expression :

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = - \frac{T}{J} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (a)$$

qui donne la variation de la chaleur spécifique C_p par rapport à la pression p . Cette expression s'obtient tout simplement en déterminant les expressions des variations de l'énergie interne dU , et l'entropie dS et en écrivant ensuite que ce sont des différentielles exactes.

Si le gaz est parfait, l'équation d'état étant du premier degré en p , sa dérivée seconde est nulle, il en résulte $\frac{\partial C}{\partial p} = 0$ et par suite $C = \text{Const.}$

Mais pratiquement on n'a jamais de gaz parfait, et surtout aux températures basses, l'écart est très important et non négligeable.

Pour les calculs, il faut donc avoir une équation d'état qui reproduise bien dans une certaine limite de pression

et de température données, les valeurs de p , v , T observées expérimentalement.

Dans nos calculs nous avons employé l'équation d'état proposée par Bridgeman et Beattie :

$$(1) \quad p = \frac{RT(1 - e)}{v^2} [v + B] - \frac{A}{v^2}$$

avec $A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right)$; $B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right)$; $e = \frac{e}{vT^3}$ pour les détails de l'établissement de laquelle nous renverrons à l'article original (Phys. Rev., 34 (1929), 526).

Les auteurs donnent également les valeurs des constantes A_0 , B_0 , etc. pour un certain nombre de gaz. Ces constantes étant déterminées par la comparaison des valeurs des diverses constantes physiques calculées à partir de l'équation (1), avec les valeurs expérimentales des dites constantes. D'après les auteurs jusqu'aux pressions donnant un volume spécifique de 5 centimètres cubes par gramme, l'écart entre les meilleures valeurs observées et celles calculées par l'équation d'état (1) est de 0,07 à 0,08 pour 100. C'est une très bonne approximation qu'on peut attendre d'une équation d'état pouvant servir dans des intervalles relativement grands de pression et de température.

Pour le calcul de C_p , à partir de l'équation d'état (1), on ne pourrait pas songer à l'emploi de la relation (a); car on obtient une relation très compliquée dont l'intégration ne peut se faire par les fonctions élémentaires. Nous avons donc, à l'exemple de Bridgeman, déterminé les chaleurs spécifiques C_p en nous servant des quantités ΔC_v et $C_p - C_v$, dont les expressions, obtenues au moyen de l'équation d'état, se prêtent bien aux calculs.

On a :

en posant

$$\Psi = \frac{R}{v^2} [v + B], \quad \Phi = \frac{A}{v^2}, \quad \Gamma = \frac{\Psi c}{v} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = - \frac{6\Gamma}{T^3} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_v = C_v - C_{v\infty} &= - \frac{6}{T^3} \int_{\infty}^v \Gamma dv \\ &= \frac{6RC}{v^2 T^3} \left[v + \frac{1}{2} \cdot B_0 - \frac{1}{3} \cdot \frac{\delta B_0}{v} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \frac{T \left(\Psi + 2 \frac{\Gamma}{T^3} \right)^2}{\Psi' T - \Phi' - \frac{\Gamma'}{T^2}} \quad (5)$$

$$C_p = C_{v\infty} + \Delta C_v + [C_p - C_v]. \quad (6)$$

Ψ' , Φ' , Γ' sont les dérivées premières des fonctions Ψ , Φ , Γ par rapport à v .

La relation (6) nous permet le calcul de C_p , une fois qu'on a calculé d'après (4) et (5) les valeurs de ∂C_v et $[C_p - C_v]$.

Les valeurs $C_{v\infty}$ correspondant aux chaleurs spécifiques pour la pression zéro ou, ce qui revient au même, pour un volume infini. Ces valeurs diffèrent très peu des valeurs C_v à la pression atmosphérique et, avec le degré d'approximation que donne l'équation d'état, on peut très bien se servir des valeurs C_v relatives à une atmosphère ou encore admettre la valeur $C_{p_{atm.}} = 1,987$.

Nous avons calculé C_v à partir des valeurs de C_p correspondant à chaque température du tableau VII.

On remarquera qu'au fur et à mesure que la température croît, les gaz tendant vers l'état parfait, la correction due à la variation de la pression devient de plus en plus petite. Pratiquement, au-dessus de 2 000° K pour les gaz que nous avons étudiés, la correction est négligeable.

CHALEURS SPÉCIFIQUES APPARENTES

H. Le Chatelier a introduit dans la littérature du chauffage industriel la notion de « chaleurs spécifiques apparentes » ; nous nous bornons ici à les définir, nous verrons au chapitre III leur emploi.

Précisons par un exemple :

Soit une molécule-gramme de CO^2 ; supposons d'abord qu'il n'y ait pas de dissociation ; pour porter ce gaz de sa température initiale (supposée 0°) à la température T, il faut lui fournir la quantité de chaleur $q = CT$, C étant la chaleur spécifique moléculaire moyenne de CO^2 entre 0 et T.

En réalité il y aura dissociation ; soient α et Q respectivement la fraction et la chaleur moléculaire de dissociation de CO^2 . En chauffant le gaz, on a au lieu d'une molécule CO^2 , le mélange $(1 - \alpha)\text{CO}^2 + \alpha\text{CO} + \frac{\alpha}{2}\text{O}^2$.

La quantité de chaleur nécessaire pour porter le gaz à la température T est donc la chaleur d'échauffement des gaz du mélange ci-dessus, augmentée de la chaleur

absorbée par la dissociation, on a donc :

$$q' = T \left[(1 - \alpha) C_{\text{CO}_2} + \alpha C_{\text{CO}} + \frac{\alpha}{2} C_{\text{O}_2} \right] + \alpha Q.$$

On appelle chaleur spécifique apparente la quantité :

$$C' = \frac{q'}{T} = (1 - \alpha) C_{\text{CO}_2} + \alpha C_{\text{CO}} + \frac{\alpha}{2} C_{\text{O}_2} + \frac{\alpha Q}{T}.$$

Rappelons que c'est la chaleur spécifique obtenue par la mesure de la température dans une bombe calorimétrique.

Nous avons calculé de cette façon les chaleurs spécifiques apparentes de CO^2 et H^2O purs ainsi que celles correspondant aux mélanges : $\text{CO}^2 + 2\text{N}^2$; $\text{CO}^2 + 4.\text{N}^2$ et $\text{H}^2\text{O} + 2.\text{N}^2$; les résultats des calculs sont consignés dans le tableau XIV.

REMARQUE. — Nous verrons plus loin que ces chaleurs spécifiques n'ont aucune portée dans le cas des températures très élevées ; c'est pourquoi, dans l'exemple ci-dessus, nous n'avons pas parlé de la dissociation de O^2 en oxygène atomique, mais dans les calculs du tableau XIV nous avons considéré toutes les réactions possibles.

TABLEAU IV

DISTRIBUTION DE L'ATOME D'OXYGÈNE
DANS LES NIVEAUX QUANTIQUES LES PLUS STABLES
CI-DESSOUS MENTIONNÉS.

T° K	3P_2	3P_1	3P_0	1D_2	1S_0
500	0,671	0,258	0,071	»	»
1 000	0,617	0,294	0,090	»	»
2 000	0,586	0,314	0,100	»	»
2 500	0,580	0,318	0,102	0,00007	»
3 000	0,576	0,321	0,103	0,00031	»
3 500	0,572	0,322	0,104	0,0009	»
4 000	0,570	0,323	0,105	0,0020	»
4 500	0,567	0,3234	0,1055	0,0039	0,000002
5 000	0,563	0,324	0,1057	0,0064	0,000007
Énergie :					
Volt.	0	0,020	0,028	1,976	4,168
Calories par molécule.	0	449,4	644,5	45 096	96 039,0
Poids statistiques.	5	3	1	5	1

TABLEAU V

CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'OXYGÈNE ATOMIQUE EN TENANT
COMPTE DE LA CONTRIBUTION DUE A L'ABSORPTION D'ÉNER-
GIE PAR SUITE DE SAUT ÉLECTRONIQUE ENTRE LES NIVEAUX
CI-DESSUS MENTIONNÉS.

T° K	C _p	T° K	C _p	T° K	C _p	T° K	C _p
3000	5,004	3500	5,046	4000	5,095	4500	5,155
3100	5,012	3600	5,055	4100	5,107	4600	5,167
3200	5,020	3700	5,064	4200	5,119	4700	5,179
3300	5,028	3800	5,074	4300	5,121	4800	5,181
3400	5,037	3900	5,084	4400	5,133	4900	5,193
						5000	5,216

TABLEAU VI

CHALEUR SPÉCIFIQUE VRAIE A PRESSION CONSTANTE
DE L'OXYGÈNE ENTRE 0°,02 ET 300° K.

T° K	C _p	T° K	C _p	T° K	C _p
0,020	4,965	0,200	6,660	8,00	6,907
0,025	4,966	0,250	6,065	9,00	6,949
0,030	4,971	0,350	5,487	10,00	6,964
0,040	5,043	0,500	5,317	11,00	6,967
0,050	5,284	0,750	5,391	12,00	6,969
0,065	5,991	1,000	5,466	13,00	6,965
0,075	6,560	1,250	5,475	14,00	6,962
0,080	6,831	1,50	5,444	15,00	6,959
0,085	7,088	1,75	5,401	16,00	6,956
0,090	7,292	2,00	5,367	20,00	6,950
0,095	7,472	2,50	5,350	25,00	6,950
0,100	7,612	3,00	5,430	50,00	6,962
0,115	7,821	4,00	5,821	75,00	6,962
0,120	7,831	5,00	6,276	90,13	6,962
0,125	7,815	6,00	6,612	200,00	6,961
0,150	7,510	7,00	6,809	298,1	7,018
0,175	7,070				
On voit ici les maxima qui sont dûs aux contributions électroniques.					

TABEAU VII

CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLÉCULAIRES VRAIES A PRESSION
CONSTANTE DE QUELQUES GAZ DIATOMIQUES CALCULÉES A
PARTIR DES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES.

T° K	H ²	OH	CO	N ²	O ²		CO ²
					A	B	
300	6,896	7,139	6,964	6,960	7,020	7,016	8,908
400	6,974	7,072	7,013	6,991	7,197	7,201	9,885
500	6,992	7,047	7,122	7,071	7,434	7,434	10,676
600	7,008	7,055	7,279	7,200	7,675	7,675	11,324
700	7,035	7,083	7,455	7,355	7,890	»	11,862
800	7,069	7,158	7,629	7,516	8,069	8,072	12,312
900	7,141	7,236	7,792	7,676	8,216	»	12,689
1000	7,220	7,336	7,939	7,821	8,339	8,356	13,005
1250	7,457	7,613	8,265	8,165	8,558	8,621	13,60
1500	7,718	7,881	8,422	8,334	8,702	8,840	14,00
1750	7,963	8,114	8,568	8,489	8,802	9,033	14,30
2000	8,181	8,331	8,667	8,604	8,880	9,208	14,60
2500	8,531	8,661	8,807	8,761	9,001	9,500	14,78
3000	8,796	8,844	8,900	8,863	9,108	9,725	14,93
3500	8,997	»	8,964	8,935	»	»	15,15
4000	9,155	9,165	9,016	8,990	9,329	»	»
4500	9,286	»	9,060	9,037	»	»	»
5000	9,392	9,509	9,099	9,077	9,554	»	»

(A) chaleur spécifique de O² sans tenir compte de la contribution du niveau métastable ¹Δ. (B) chaleur spécifique de O² en tenant compte de la contribution de cet état. Voir page 27.

TABLEAU VIII-A

CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLÉCULAIRES MOYENNES (ENTRE 300 ET T° K) A PRESSION CONSTANTE DÉDUITES DES VALEURS CALCULÉES DANS LE TABLEAU VII PAR LA RELATION :

$$C_{300}^T = \frac{1}{T - 300} \int_{300}^T C dT.$$

T° K	H ²	OH	N ²	CO	O ² (A)	CO ²
300	6,897	7,139	6,960	6,964	7,018	8,908
400	6,935	7,105	6,975	6,988	7,107	9,396
500	6,959	7,080	7,003	7,028	7,211	9,823
600	6,972	7,072	7,047	7,086	7,326	10,198
700	6,985	7,070	7,105	7,156	7,440	10,531
800	6,999	7,079	7,130	7,233	7,548	10,821
900	7,017	7,099	7,242	7,313	7,647	11,094
1000	7,041	7,125	7,313	7,391	7,737	11,334
1050	7,056	7,143	7,348	7,416	7,773	11,434
1100	7,071	7,161	7,382	7,441	7,809	11,548
1150	7,086	7,179	7,416	7,466	7,845	11,645
1200	7,101	7,198	7,450	7,491	7,880	11,743
1250	7,119	7,217	7,484	7,517	7,915	11,83
1300	7,138	7,236	7,518	7,543	7,947	11,91
1350	7,157	7,256	7,549	7,576	7,979	11,96
1400	7,177	7,274	7,580	7,610	8,011	12,09
1450	7,197	7,298	7,610	7,644	8,042	12,16
1500	7,217	7,319	7,640	7,677	8,073	12,23
1550	7,238	7,342	7,667	7,706	8,097	12,29

TABLEAU VIII-A (suite)

T° K	H ²	OH	N ²	CO	O ² (A)	CO ²
1600	7,259	7,366	7,694	7,734	8,121	12,36
1650	7,280	7,390	7,721	7,762	8,144	12,39
1700	7,302	7,413	7,747	7,790	8,167	12,49
1750	7,324	7,436	7,773	7,818	8,190	12,56
1800	7,346	7,459	7,796	7,842	8,209	12,64
1850	7,368	7,482	7,819	7,866	8,228	12,68
1900	7,390	7,505	7,842	7,889	8,247	12,73
1950	7,412	7,528	7,865	7,913	8,266	12,80
2000	7,434	7,551	7,887	7,936	8,285	12,88
2100	7,476	7,594	7,923	7,971	8,315	12,97
2200	7,518	7,637	7,956	8,008	8,345	13,06
2300	7,560	7,680	7,996	8,045	8,375	13,13
2400	7,602	7,723	8,032	8,087	8,405	13,18
2500	7,644	7,766	8,067	8,118	8,434	13,28
2600	7,682	7,803	8,095	8,146	8,457	13,34
2700	7,720	7,840	8,123	8,173	8,480	13,40
2800	7,758	7,877	8,151	8,200	8,503	13,46
2900	7,795	7,913	8,178	8,227	8,526	13,51
3000	7,832	7,949	8,205	8,254	8,549	13,56
3100	7,866	7,978	8,227	8,276	8,568	13,61
3200	7,899	8,007	8,249	8,297	8,586	13,66
3300	7,932	8,036	8,272	8,318	8,604	13,70
3400	7,965	8,065	8,293	8,339	8,620	13,75
3500	7,998	8,094	8,313	8,360	8,640	»
3600	8,028	8,123	8,331	8,377	8,658	»
3700	8,057	8,252	8,349	8,394	8,676	»
3800	8,086	8,181	8,361	8,411	8,694	»
3900	8,115	8,210	8,385	8,428	8,712	»
4000	8,144	8,239	8,401	8,445	8,730	»
4100	8,170	8,266	8,416	8,460	8,746	»
4200	8,196	8,291	8,431	8,474	8,761	»

TABLEAU VIII-A (suite)

T° K	H ²	OH	N ²	CO	O ² (A)	CO ²
4300	8,222	8,314	8,445	8,488	8,776	»
4400	8,247	8,337	8,459	8,502	8,791	»
4500	8,272	8,360	8,474	8,515	8,806	»
4600	8,292	8,383	8,487	8,527	8,821	»
4700	8,318	8,411	8,500	8,539	8,836	»
4800	8,341	8,432	8,512	8,551	8,851	»
4900	8,364	8,453	8,524	8,563	8,866	»
5000	8,386	8,473	8,536	8,575	8,881	»

TABLEAU VIII-A'

CHALEUR SPÉCIFIQUE MOLÉCULAIRE MOYENNE A PRESSION
CONSTANTE DE H²O ENTRE 300 ET T° K CALCULÉ PAR LA
MÉTHODE D'EINSTEIN ¹.

T° K	C _p	T° K	C _p	T° K	C _p
300	8,002	700	8,406	1100	8,952
400	8,078	800	8,536	1200	9,095
500	8,172	900	8,671	1300	9,238
600	8,284	1000	8,810	1400	9,378

1. Nous reproduisons ce tableau seulement pour compléter nos autres tables, il faut le corriger une fois qu'on possède des données spectroscopiques suffisantes.

TABLEAU VIII-A' (suite)

T° K	C _p	T° K	C _p	T° K	C _p
1500	9,516	2500	10,614	3500	11,323
1600	9,645	2600	10,702	3600	11,380
1700	9,772	2700	10,784	3700	11,430
1800	9,896	2800	10,861	3800	11,487
1900	10,009	2900	10,934	3900	11,537
2000	10,120	3000	10,999	4000	11,583
2100	10,227	3100	11,078	4100	11,627
2200	10,336	3200	11,139	4200	11,673
2300	10,430	3300	11,204	4300	11,715
2400	10,524	3400	11,265	4400	11,755

TABLEAU VIII-B

CHALEUR SPÉCIFIQUE MOYENNE ENTRE 0 ET t° C
DE 1 KILOGRAMME A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.

t° C	H ²	O ²	N ²	CO	CO ²	HO ²
20	3,448	0,2193	0,2485	0,2487	0,2024	0,4445
100	3,467	0,2221	0,2491	0,2495	0,2136	0,4488
200	3,479	0,2254	0,2501	0,2510	0,2232	0,4540
300	3,486	0,2290	0,2516	0,2531	0,2317	0,4602
400	3,492	0,2326	0,2537	0,2555	0,2389	0,4670
500	3,499	0,2359	0,2546	0,2583	0,2475	0,4742
600	3,508	0,2390	0,2586	0,2611	0,2527	0,4817
700	3,520	0,2418	0,2611	0,2639	0,2575	0,4894
800	3,535	0,2441	0,2636	0,2657	0,2624	0,4973
900	3,550	0,2463	0,2660	0,2675	0,2669	0,5053

TABLEAU VIII-B (suite)

° C	H ²	O ²	N ²	CO	CO ²	H ² O
1000	3,569	0,2484	0,2685	0,2694	0,2709	0,5132
1100	3,588	0,2504	0,2707	0,2717	0,2748	0,5210
1200	3,608	0,2523	0,2729	0,2741	0,2779	0,5287
1300	3,629	0,2538	0,2748	0,2762	0,2809	0,5358
1400	3,651	0,2552	0,2767	0,2782	0,2838	0,5428
1500	3,673	0,2565	0,2784	0,2801	0,2873	0,5497
1600	3,695	0,2577	0,2801	0,2817	0,2893	0,5560
1700	3,717	0,2589	0,2816	0,2824	0,2927	0,5622
1800	3,738	0,2599	0,2830	0,2840	0,2944	0,5681
1900	3,759	0,2607	0,2841	0,2860	0,2968	0,5742
2000	3,780	0,2617	0,2855	0,2873	0,2984	0,5797
2100	3,801	0,2627	0,2868	0,2888	0,2995	0,5846
2200	3,822	0,2636	0,2881	0,2900	0,3018	0,5896
2300	3,841	0,2643	0,2891	0,2909	0,3032	0,5945
2400	3,860	0,2650	0,2901	0,2919	0,3045	0,5991
2500	3,879	0,2657	0,2911	0,2929	0,3059	0,6033
2600	3,897	0,2664	0,2921	0,2938	0,3070	0,6074
2700	3,916	0,2671	0,2930	0,2948	0,3082	0,6110
2800	3,933	0,2677	0,2938	0,2956	0,3091	0,6154
2900	3,949	0,2683	0,2945	0,2963	0,3104	0,6188
3000	3,966	0,2689	0,2954	0,2971	0,3114	0,6223
3100	3,982	0,2694	0,2962	0,2978	0,3125	0,6258
3200	3,999	0,2700	0,2969	0,2985	0,3139	0,6290
3300	4,014	0,2706	0,2975	0,2992	»	0,6322
3400	4,028	0,2711	0,2982	0,2998	»	0,6350
3500	4,043	0,2717	0,2986	0,3004	»	0,6381
3600	4,057	0,2722	0,2994	0,3010	»	0,6409
3700	4,072	0,2728	0,3000	0,3016	»	0,6435
3800	4,085	0,2733	0,3006	0,3021	»	0,6459
3900	4,098	0,2738	0,3011	0,3026	»	0,6485
4000	4,111	0,2742	0,3016	0,3031	»	0,6508

TABLEAU VIII-C

CHALEUR SPÉCIFIQUE MOYENNE ENTRE 0 ET $t^{\circ}\text{C}$
DE 1 MÈTRE CUBE A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.

$t^{\circ}\text{C}$	H^2	O^2	N^2	CO	CO^2	H^2O
20	0,3079	0,3133	0,3107	0,3109	0,400	0,3572
100	0,3096	0,3172	0,3114	0,3119	0,422	0,3606
200	0,3106	0,3219	0,3127	0,3137	0,441	0,3648
300	0,3112	0,3270	0,3146	0,3163	0,458	0,3698
400	0,3118	0,3321	0,3172	0,3194	0,472	0,3753
500	0,3124	0,3370	0,3183	0,3229	0,489	0,3866
600	0,3132	0,3414	0,3233	0,3264	0,503	0,3933
700	0,3143	0,3445	0,3264	0,3300	0,509	0,3997
800	0,3157	0,3486	0,3295	0,3322	0,518	0,4060
900	0,3170	0,3518	0,3326	0,3344	0,527	0,4119
1000	0,3186	0,3548	0,3356	0,3367	0,535	0,4186
1100	0,3204	0,3579	0,3384	0,3398	0,543	0,4248
1200	0,3222	0,3604	0,3417	0,3427	0,549	0,4306
1300	0,3240	0,3625	0,3434	0,3453	0,556	0,4318
1400	0,3260	0,3646	0,3458	0,3478	0,561	0,4418
1500	0,3279	0,3664	0,3480	0,3501	0,567	0,4468
1600	0,3299	0,3681	0,3501	0,3522	0,572	0,4518
1700	0,3318	0,3698	0,3521	0,3543	0,578	0,4565
1800	0,3337	0,3712	0,3537	0,3558	0,582	0,4614
1900	0,3356	0,3725	0,3552	0,3575	0,586	0,4656
2000	0,3375	0,3739	0,3569	0,3592	0,589	0,4698
2100	0,3394	0,3752	0,3585	0,3610	0,591	0,4738
2200	0,3412	0,3765	0,3601	0,3624	0,596	0,4777
2300	0,3429	0,3775	0,3614	0,3636	0,599	0,4814
2400	0,3446	0,3785	0,3626	0,3648	0,602	0,4849

TABLE VIII-C (*smile*)

$t^{\circ}\text{C.}$	H^2	O^2	N^2	CO	CO^2	H^2O
2500	0,3463	0,3796	0,3639	0,3660	0,604	0,4881
2600	0,3480	0,3801	0,3651	0,3673	0,607	0,4910
2700	0,3497	0,3816	0,3663	0,3684	0,609	0,4945
2800	0,3511	0,3820	0,3673	0,3694	0,611	0,4977
2900	0,3526	0,3837	0,3682	0,3704	0,614	0,5001
3000	0,3532	0,3841	0,3693	0,3713	0,616	0,5029
3100	0,3556	0,3848	0,3702	0,3723	0,618	0,5059
3200	0,3570	0,3857	0,3717	0,3732	0,620	0,5080
3300	0,3584	0,3865	0,3719	0,3739	»	0,5103
3400	0,3597	0,3873	0,3727	0,3747	»	0,5128
3500	0,3609	0,3881	0,3732	0,3755	»	0,5150
3600	0,3623	0,3889	0,3743	0,3762	»	0,5171
3700	0,3635	0,3897	0,3750	0,3770	»	0,5190
3800	0,3647	0,3904	0,3757	0,3776	»	0,5211
3900	0,3659	0,3911	0,3764	0,3783	»	0,5229
4000	0,3670	0,3918	0,3770	0,3789	»	0,5249

CHALEUR SPÉCIFIQUE MOLÉCULAIRE VRAIE
A PRESSION CONSTANTE DES GAZ SOUS DIVERSES PRESSIONS
ET A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES ¹.

TABLEAU IX
OXYGÈNE O².

p (ATM.)	1	25	50	100	200
T° K					
300	7,02	7,261	7,643	8,053	8,882
400	7,197	7,437	7,766	8,123	8,822
500	7,434	7,674	7,952	8,216	8,76
600	7,675	7,874	8,092	8,296	8,70
700	7,890	8,050	8,215	8,366	8,63
800	8,069	8,149	8,285	8,395	8,56
900	8,216	8,259	8,340	8,405	8,50
1 000	8,339	8,339	8,389	8,412	8,442
2 000	8,880	8,88	8,880	8,893	8,94

1. Les calculs sont bornés aux températures à partir desquelles la contribution de la pression n'est plus appréciable.

TABLEAU X
AZOTE N².

p (ATM.)	1	25	50	100	200
T° K					
300	6,960	7,323	7,455	7,87	8,435
400	6,991	7,34	7,47	7,88	8,340
500	7,071	7,39	7,51	7,89	8,255
600	7,200	7,47	7,57	7,89	8,170
700	7,355	7,57	7,65	»	8,08
800	7,516	7,68	7,73	»	8,02
900	7,676	7,76	7,78	»	7,94
1 000	7,821	7,82	7,833	7,893	7,914
2 000	8,604	8,60	8,620	8,63	8,663

TABLEAU XI
HYDROGÈNE H².

p (ATM.)	1	25	50	100	200
T° K					
300	6,896	6,91	6,925	6,95	7,31
400	6,974	6,99	7,00	7,04	7,30
500	6,992	7,01	7,02	7,06	7,29
600	7,008	7,02	7,03	7,08	7,26
700	7,035	7,05	7,06	7,10	7,25
800	7,069	7,08	7,10	7,12	7,25
900	7,141	7,16	7,18	7,18	7,25
1 000	7,220	7,233	7,248	7,248	7,248

TABLEAU XII
CO².

<i>p</i> (ATM.)	1	25	50	100
T° K				
300	8,908	11,03	15,78	18,13
400	9,885	11,7	15,38	17,4
500	10,676	12,2	14,93	16,7
600	11,324	12,54	14,48	16,0
700	11,862	12,78	14,03	15,3
800	12,312	12,88	13,60	14,6
900	12,689	12,90	13,4	13,9
1 000	13,005	13,05	13,16	13,36
2 000	14,5	14,5	14,53	14,56

TABLEAU XIII
CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'AIR PAR GRAMME
(D'APRÈS BRIDGEMAN).

<i>p</i> (ATM.)	20	60	100	140	180	220
t° C						
0	0,250	0,274	0,298	»	»	»
25	0,249	0,266	0,283	0,299	0,314	0,317
50	0,248	0,260	0,273	0,285	0,296	0,306
75	0,247	0,257	0,267	0,276	0,285	2,292
100	0,247	0,255	0,263	0,270	0,277	0,283
150	0,247	0,252	0,258	0,263	0,268	0,272
200	0,247	0,255	0,259	0,259	0,262	0,265
250	0,247	0,250	0,254	0,257	0,259	0,262
280	0,247	0,250	0,253	0,256	0,258	0,260

TABLEAU XIV

CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLÉCULAIRES MOYENNES APPARENTES.

A : CO^2 pur.

B : $\text{CO}^2 + 2\text{N}^2$ (combustion de CO dans l'air).

C : $\text{CO}^2 + 4\text{N}^2$ (combustion de C dans l'air).

D : H^2O pur.

E : $\text{H}^2\text{O} + 2\text{N}^2$ (combustion de H^2 dans l'air).

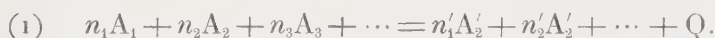
T° K	A	B	C	D	E
1750	12,7	12,7	12,7	9,87	9,87
2000	13,7	13,8	13,9	10,3	10,6
2100	14,1	14,5	15,0	10,6	11,0
2200	14,7	15,4	16,2	11,2	11,5
2300	15,3	16,4	17,4	11,7	12,1
2400	15,9	17,4	18,6	12,3	12,7
2500	16,5	18,5	19,7	12,9	13,4
2600	17,2	19,5	20,7	13,9	14,8
2700	17,9	20,5	21,8	15,3	16,4
2800	18,6	21,5	22,8	16,9	18,6
2900	19,3	22,5	23,8	18,5	21,0
3000	20,2	23,5	25,1	20,3	24,2
3100	21,7	25,0	26,7	23,0	27,3
3200	23,5	27,0	29,2	26,1	31,3
3300	27,0	30,0	33,5	29,4	35,2
3400	30,9	34,5	37,6	32,6	38,7
3500	35,5	39,4	41,5	35,7	43,5

CHAPITRE II

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE FRACTIONS DE DISSOCIATION

Nous avons déjà vu que le calcul de la température des flammes exige la connaissance préalable des constituants de ces flammes après la combustion.

On peut les calculer théoriquement en partant de la constante d'équilibre K_p à la température considérée. Considérons une réaction de la forme :



Pour calculer la constante K , on considère une transformation infiniment petite de l'équation (1).

Appliquant les principes de la thermodynamique, on calcule le potentiel thermodynamique $F = U - JTS$; U étant l'énergie interne, T la température absolue, S l'entropie et J l'équivalent mécanique de l'unité de quantité de chaleur.

Ayant l'expression de cette relation on écrit que pour l'équilibre, F est minimum, donc $dF = 0$.

Calculons donc U et S . Nous supposons que le gaz est parfait, hypothèse qui est largement vérifiée, étant donné que nous opérons toujours dans les domaines des températures élevées.

$$\text{On a} \quad dU = JcaT = J(C + C_v)aT$$

en appelant C la chaleur spécifique constante de rotation et translation et C_v la chaleur spécifique de vibration qui est fonction de T ; on a en intégrant :

$$(2) \quad U - U_0 = J \left[CT - CT_0 + \int_{T_0}^T C_v aT \right],$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{cdT}{T} + \frac{R}{J} \frac{dv}{v},$$

$$(3) \quad S - S_0 = C \log T - C \log T_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{J} \log v - \frac{R}{J} \log v_0.$$

L'entropie ainsi calculée, représente l'entropie obtenue par la contribution due aux degrés de liberté de translation et de vibration. Or nous savons qu'il y a des changements internes ; il faut donc tenir compte de la contribution due aux degrés de liberté interne. On est donc amené à considérer la multiplicité possible des différents niveaux et par suite à faire intervenir les poids statistiques correspondants. Il faut tenir compte, enfin, pour les molécules di et poly-atomiques de l'énergie de rotation ; il en résulte dans les formules ci-après des termes qui font intervenir le moment d'inertie I et le nombre de symétries s que la molécule peut présenter.

On rassemble ordinairement toutes les contributions ainsi définies sous la forme d'un symbole i dit « constante chimique ». La valeur numérique de cette constante est donnée par les relations suivantes, que nous reproduisons d'après les tables de Landolt, sans nous arrêter aux détails de leur établissement :

(a) Corps monoatomiques :

$$i = -1,587 + 1,5 \log M + \log p ;$$

(b) Corps di-atomiques :

$$i = 36,815 + 1,5 \log M + \log p + \log I - \log s ;$$

(c) Corps poly-atomiques :

$$i = 56,265 + 1,5 \log M + 1,5 \log \bar{I} + \log p - \log s ;$$

M est le poids moléculaire ;

I le moment d'inertie ;

$\bar{I}$ le moment d'inertie moyen $\bar{I} = (I_1 I_2 I_3)^{\frac{1}{3}}$;

s le nombre de symétries ;

p le poids statistique.

Ce dernier s'obtient en faisant la somme des produits des multiplicités de chaque état par la probabilité de l'existence du nombre des atomes existant dans cet état par rapport au niveau fondamental (niveau inférieur) ; il

en résulte donc que $p = g_0 + g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$.

g_0 est la multiplicité de l'état de base ($E = 0$).

g_i la multiplicité de terme i .

E_i l'excès de l'énergie de l'état considéré par rapport au niveau de base. Nous reproduisons dans le tableau XIV les données nécessaires pour le calcul de la constante chimique pour les constituants usuels des flammes.

De ce qui précède, il résulte donc pour l'entropie d'une molécule d'un corps donné la relation :

$$(3') \quad S - S_0 = C \log T + \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{J} \log . v \\ - \left(C \log T_0 + \frac{R}{J} \log v_0 \right) + i.$$

Ceci dit revenons à notre relation (1) et supposons qu'à la température T on a x_1 molécules de A_1 , x_2 molécules de A_2 , ... x'_1 molécules de A'_1 , x'_2 molécules de A'_2 ...

Ces nombres $x_1, x_2, \dots$ sont évidemment proportionnels aux nombres $n_1, n_2, \dots, n'_1, \dots$, etc., et on a

$$\frac{x_1}{n_1} = \frac{x_2}{n_2} = \dots = \frac{x'_n}{n'_n} \dots$$

Quand le système évolue, on a une apparition de dx'_1 molécules A'_1 , dx'_2 molécules A'_2 ... et une disparition de dx_1 molécules A_1 , dx_2 molécules A_2 ...

Ces variations sont également proportionnelles aux nombres $n_1, n_2, n_3, \dots$ et on a

$$-\frac{dx_1}{n_1} = -\frac{dx_2}{n_2} = \dots = \frac{dx'_1}{n'_1} = \frac{dx'_2}{n'_2} \dots$$

Nous avons d'autre part en appelant V le volume total les concentrations en volume : $\frac{x_1}{V}, \frac{x_2}{V} \dots$

Les volumes v sont également proportionnels à ces derniers nombres et nous pouvons les remplacer par ceux-ci dans la relation (3').

Ces préliminaires rappelés, nous pouvons maintenant

établir l'expression de la fonction F. Pour éviter d'entraîner dans les formules la lettre J (équivalent mécanique de la quantité de chaleur) nous considérons les unités énergétiques. Nous supposons enfin $T_0 = 0$, les termes constants deviennent nuls.

On a :

$$(4) \quad F = \Sigma F_i,$$

avec

$$(5) \quad F_i = \left(CT + U_0 + \int_0^T C_v dT - T \int_0^T \frac{C_v}{T} dT - TC \log T - iT \right) - RT \cdot \log \left(\frac{x_i}{V} \right).$$

Cette relation représente la valeur du potentiel thermodynamique pour une molécule, pour x_i molécules on a $x_i F_i$ et pour tous les corps en présence, on a :

$$(6) \quad F = \Sigma x_i F_i \\ = T \left\{ \frac{\Sigma x_i U_i}{T} + \Sigma x_i \left[\frac{1}{T} \int_0^T C_v dT - \int_0^T \frac{C_v}{T} dT \right] \right. \\ \left. + \Sigma x_i C - (\Sigma C_i x_i) \log T - R \Sigma x_i \cdot \log \frac{x_i}{V} - \Sigma x_i i_i \right\}.$$

On a l'équilibre à une température donnée T si on a

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n + \dots = 0$$

effectuant cette dérivation et remplaçant $dx_1, dx_2 \dots$ par les nombres proportionnels $n_1, n_2 \dots$

On trouve en posant :

$$U_0 = \sum n_i U_i$$

et

$$K_c = \frac{\left(\frac{r'_1}{V}\right)^{n_1} \times \left(\frac{r'_2}{V}\right)^{n_2} \times \dots \left(\frac{r'_n}{V}\right)^{n_n}}{\left(\frac{x'_1}{V}\right)^{n'_1} \times \left(\frac{x'_2}{V}\right)^{n'_2} \times \dots \left(\frac{x'_n}{V}\right)^{n'_n}}.$$

$$(7) \quad R \cdot \log_e K_c = -\frac{U_0}{T} - \sum n_i \left[\frac{1}{T} \int_0^T C_v dT - \int_0^T \frac{C_v}{T} dT \right] \\ + \sum C_i n_i \cdot \log_e T + R \sum n_i i_i,$$

divisant par R et passant aux logarithmes vulgaires on a finalement :

$$(8) \quad \log_{10} K_c = -\frac{U_0}{4,573} \times \frac{1}{T} + \frac{\sum n_i C_i}{1,986} \cdot \log_{10} T \\ + \frac{1}{4,573} \cdot \sum n_i \left(-\frac{F - F_0}{T} \right) + \frac{1}{2,303} \times I.$$

On trouve dans les tables de Landolt (1^{er} Supplément, page 702) les valeurs numériques de l'intégrale double représentée par :

$$(9) \quad -\frac{F - F_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T} \int_0^T C_v dT \\ = \frac{1}{T} \int_0^T C_v dT - \int_0^T \frac{C_v}{T} dT$$

en fonction des températures caractéristiques θ , dont nous avons donné les valeurs dans le tableau XIV.

Par le symbole $\sum n_i$ nous entendons exprimer la somme

$$n_1 + n_2 + \dots n_n + \dots - n'_1 - n'_2 - \dots$$

C représente la chaleur spécifique constante translation-rotation, et $I = \sum n_i i_i$ la constante chimique du mélange considéré.

Nous pouvons remplacer les concentrations en volume par les pressions partielles ; celles-ci sont proportionnelles aux concentrations relatives, le facteur de proportionnalité est la pression totale P. Si N est le nombre total des molécules y compris des molécules inertes, $N_1, N_2 \dots$ les nombres de molécules des constituants $A_1, A_2 \dots A'_1 \dots$, etc. on a :

$$(10) \quad \log_{10} K_p = -\frac{U_0}{4,573} \times \frac{1}{T} + \frac{\sum n_i c_i}{1,986} \log_{10} T \\ + \frac{1}{4,573} \sum n_i \left(-\frac{F - F_0}{T} \right) + \frac{1}{2,303}$$

avec

$$(11) \quad K_p = P^{(n_1 + n_2 + \dots - n'_1 - n'_2 \dots)} \times \frac{\left(\frac{N_1}{N}\right)^{n_1} \times \left(\frac{N_2}{N}\right)^{n_2} \times \dots \times \left(\frac{N_n}{N}\right)^{n_n}}{\left(\frac{N'_1}{N}\right)^{n'_1} \times \left(\frac{N'_2}{N}\right)^{n'_2} \times \dots \times \left(\frac{N'_n}{N}\right)^{n'_n}}.$$

Les relations (10) et (11) sont les bases de nos calculs pour la détermination des constituants des flammes après la combustion.

L'équation (10) donne la valeur de K_p à chaque température. On trouve dans le tableau XV les valeurs de K_p pour les constituants habituels des flammes déterminés en partant des données spectroscopiques les plus récentes.

On trouve au chapitre III l'exemple de l'application de la formule (11), où l'on a déterminé les formules d'équilibre pour les réactions qui se produisent au sein d'une flamme $C^n H^m + A . O^2$.

FRACTION DE DISSOCIATION. — On appelle fraction de dissociation le rapport du nombre des molécules dissociées au nombre des molécules introduites,

On détermine la fraction de dissociation α d'après l'équation (11). Nous donnons un exemple simple.

Soit la réaction :



où nous considérons la dissociation de CO^2 seulement en CO et O^2 ; soit α la fraction de dissociation, on a après la combustion, au lieu d'une molécule de CO^2 :

	1- α molécules	CO^2
et par suite	α molécules	CO
	$\frac{\alpha}{2}$ molécules	O^2
	$\frac{\alpha}{2}$	
	2 molécules	Az^2

dont la somme est $N = 3 + \frac{\alpha}{2}$ molécules.

En portant ces valeurs dans (11) on a :

$$\begin{aligned}
 (12) \quad K_p &= P \times \frac{\left(\frac{\alpha}{2} \right)^1 \times \left(\frac{\frac{\alpha}{2}}{3 + \frac{\alpha}{2}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1-\alpha}{3 + \frac{\alpha}{2}} \right)^1} = \\
 &= P \times \frac{\alpha^3}{(6 + \alpha)(1 - \alpha)^2}.
 \end{aligned}$$

La relation (12) permet de calculer α à chaque température en partant des valeurs correspondantes de K.

Nous reproduisons dans le tableau XV les valeurs de fraction de dissociation α pour les réactions les plus courantes qui se produisent au sein des flammes.

TABLEAU XVI-A

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE K_p ET LA FRACTION DE DISSOCIATION α
DES RÉACTIONS TRÈS FRÉQUENTES AU SEIN DES FLAMMES.

T° K	$2H \rightleftharpoons H_2$		$2O \rightleftharpoons O_2$		$2N \rightleftharpoons N_2$	
	K_p	α	K_p	α	K_p	α
1500	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-19}$	»
2000	$2,96 \cdot 10^{-6}$	0,00086	$6 \cdot 10^{-7}$	0,0004	$9,6 \cdot 10^{-13}$	»
2500	$6,92 \cdot 10^{-4}$	0,013	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,0077	$4,9 \cdot 10^{-9}$	»
2600	0,0012	0,022	0,0006	0,0123	»	»
2700	0,0020	0,034	0,0015	0,0191	»	»
2800	0,007	0,049	0,0035	0,0286	»	»
2900	0,014	0,067	0,0070	0,0414	»	»
3000	0,026	0,080	0,015	0,0595	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,0007
3100	0,069	0,108	0,030	0,0827	»	»
3200	0,124	0,142	0,051	0,113	»	»
3300	0,191	0,185	0,092	0,151	»	»
3400	0,266	0,237	0,160	0,196	»	»
3500	0,360	0,297	0,268	0,251	$1,58 \cdot 10^{-4}$	0,0063
3600	0,524	0,357	0,438	0,314	»	»
3700	0,828	0,423	0,698	0,386	»	»
3800	1,288	0,490	1,08	0,462	»	»
3900	1,836	0,560	1,65	0,540	»	»
4000	2,68	0,633	2,45	0,617	0,0035	0,059
4100	4,98	0,698	3,58	0,687	0,0065	0,064
4200	5,64	0,750	5,14	0,750	0,0110	0,07
4300	8,66	0,801	7,24	0,802	0,019	0,08
4400	12,2	0,846	10,1	0,846	0,029	0,09
4500	16,3	0,886	13,8	0,880	0,041	0,10
4600	20,76	0,916	18,6	0,907	0,052	0,12
4700	25,62	0,936	24,8	0,929	0,08	0,14
4800	30,96	0,946	32,7	0,944	0,12	0,17
4900	36,3	0,951	42,7	0,956	0,20	0,21
5000	43,7	0,957	55,4	0,966	0,297	0,26

TABLEAU XVI-B

T° K	$2H^+ + O^2 \rightleftharpoons 2H_2O$		$2OH + H^2 \rightleftharpoons 2H_2O$		$CO^2 + H^2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	
	K_p	α	K_p	α	K_p	α
1500	$3,6 \cdot 10^{-12}$	»	$2 \cdot 10^{-12}$	»	2,63	»
1750	$1,16 \cdot 10^{-9}$	0,001	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0,001	3,13	»
2000	$1,39 \cdot 10^{-7}$	0,005	$1,7 \cdot 10^{-7}$	0,004	3,65	»
2250	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,016	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0,024	4,12	»
2500	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,023	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,068	4,59	»
2600	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,045	0,0003	0,080	4,9	»
2700	0,0002	0,071	0,0009	0,100	5,2	»
2800	0,0008	0,10	0,0024	0,12	5,5	»
2900	0,0010	0,11	0,0056	0,20	5,8	»
3000	0,0034	0,12	0,0119	0,22	6,08	»
3100	0,0074	0,16	0,024	0,30	6,28	»
3200	0,0135	0,24	0,052	0,35	6,48	»
3300	0,0217	0,28	0,090	0,41	6,68	»
3400	0,0339	0,32	0,162	0,47	6,88	»
3500	0,0622	0,37	0,292	0,54	7,08	»
3600	0,003	0,42	0,586	0,60	»	»
3700	0,166	0,47	0,996	0,66	»	»
3800	0,246	0,52	1,403	0,70	»	»
3900	0,366	0,56	2,07	0,73	»	»
4000	0,541	0,61	3,14	0,77	»	»
4100	0,761	0,64	4,42	0,80	»	»
4200	1,103	0,68	7,36	0,83	»	»
4300	1,567	0,71	10,7	0,855	»	»
4400	2,149	0,74	14,56	0,875	»	»
4500	2,931	0,76	20	0,890	»	»
4600	4,12	0,79	28	0,91	»	»
4700	5,54	0,81	38	0,92	»	»
4800	7,19	0,82	52	0,925	»	»
4900	9,04	0,84	68	0,935	»	»
5000	11,17	0,86	86	0,943	»	»

TABLEAU XVI-C

T° K	$2\text{CO} + \text{O}^2 \rightleftharpoons 2\text{CO}^2$		$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C}^2 + \text{O}^2$		$2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}^2 + \text{O}^2$	
	K_p	α	K_p	α	K_p	α
1500	$2,5 \cdot 10^{-11}$	»	»	»	0,003	0,16
1750	$1,56 \cdot 10^{-8}$	0,0035	»	»	0,008	0,22
2000	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,016	»	»	0,020	0,28
2250	$7,32 \cdot 10^{-5}$	0,051	»	»	0,04	0,32
2500	0,0014	0,12	»	»	0,06	0,36
2600	0,0028	0,15	»	»	0,07	0,40
2700	0,0045	0,18	»	»	0,083	0,41
2800	0,0065	0,21	»	»	0,094	0,42
2900	0,0087	0,22	»	»	0,109	0,43
3000	0,0112	0,24	$1,3 \cdot 10^{-8}$	»	0,124	0,44
3100	0,201	0,30	»	»	0,138	0,45
3200	0,064	0,45	»	»	0,156	0,46
3300	1,180	0,67	»	»	0,174	0,48
3400	1,762	0,71	»	»	0,190	0,495
3500	2,43	0,74	$2 \cdot 10^{-6}$	0,018	0,209	0,505
3600	4,21	0,79	»	»	0,225	0,510
3700	6,8	0,82	»	»	0,244	0,52
3800	11	0,85	»	»	0,263	0,53
3900	17	0,88	»	»	0,281	0,54
4000	26	0,90	$16 \cdot 10^{-5}$	0,06	0,307	0,55
4100	37	0,92	»	»	0,328	0,555
4200	55	0,93	»	»	0,349	0,565
4300	76	0,94	»	»	0,370	0,570
4400	107	0,95	»	»	0,393	0,575
4500	154	0,955	0,0032	0,12	0,414	0,580
4600	217	0,96	»	»	0,436	0,585
4700	301	0,965	»	»	0,458	0,590
4800	405	0,970	»	»	0,481	0,595
4900	529	0,973	»	»	0,505	0,598
5000	673	0,980	0,05	0,36	0,526	0,600

CHAPITRE III

CALCUL THÉORIQUE DES TEMPÉRATURES DES FLAMMES

APERÇU DES TRAVAUX ANTÉRIEURS. — C'est à MM. H. Le Chatelier et Mallard que revient le privilège d'avoir jeté les bases théoriques du chauffage industriel et donné les premières déterminations expérimentales des chaleurs spécifiques des corps constituants usuels des flammes. Nous ne pouvons pas entrer dans le détail des questions de chauffage, nous résumerons seulement les méthodes couramment employées jusqu'ici pour la détermination des températures des flammes, nous développerons ensuite notre méthode et donnerons enfin les résultats de nos calculs.

CHALEUR DE COMBUSTION. — Nous appelons chaleur de combustion d'une réaction, la quantité de chaleur mise en jeu, par cette réaction, les produits de la combustion étant ramenés à zéro degré.

TEMPÉRATURE DE COMBUSTION. — On peut définir la température d'une flamme, la température T à laquelle

sont portés les produits de la combustion supposés initialement à 0°.

En absence de toute dissociation cette température est donnée par la relation :

$$(1) \quad Q = (\Sigma nC) \cdot T$$

où ΣnC représente la somme des produits des nombres n de molécules de chaque gaz (produit par la combustion) par sa chaleur spécifique moléculaire moyenne C (entre 0 et T).

MÉTHODE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES APPARENTES. — Pour tenir compte de la dissociation, sans recours à des calculs longs, H. Le Chatelier propose (A, 14) l'emploi des chaleurs spécifiques apparentes dont nous avons donné la définition au chapitre premier.

La relation (1) subsiste en remplaçant pour les gaz qui se dissocient la chaleur spécifique moyenne C par la chaleur spécifique apparente C' .

C'est une méthode approchée qu'on peut appliquer dans le cas des flammes dont la température de combustion est relativement basse, cas où pratiquement les dissociations de H^2O et CO^2 sont faibles, celles de H^2 et O^2 négligeables. On peut ainsi obtenir, dans les conditions favorables, des résultats qui s'écartent d'une trentaine de degrés de la valeur exacte. Cette approximation est souvent suffisante pour les cas de la pratique industrielle. Comme exemple nous avons calculé en nous servant des valeurs de chaleurs spécifiques apparentes données dans le tableau XIV (colonnes C et E) la température de la combustion du gaz de ville dans l'air. Nous trouvons une valeur de 2 140° K qui diffère de 30° la

valeur exacte (Tableau XXXVII). Faisant le même calcul en employant les chaleurs spécifiques moyennes et sans tenir compte de la dissociation, on trouve une valeur de 2 240° K, chiffre qui dépasse de 130° la valeur exacte, d'où l'avantage de l'emploi des chaleurs spécifiques apparentes.

Mais il ne faut pas perdre de vue le domaine de la légitimité de l'emploi de ces chaleurs spécifiques et la portée restreinte de la méthode. En effet, l'intérêt de la méthode consiste à pouvoir déterminer la température de la combustion, non pas dans le cas où les produits de combustion sont CO^2 ou H^2O purs, mais encore (comme c'est le cas général) quand le produit de la combustion est un mélange de divers gaz. Par exemple, dans le cas de la combustion des hydrocarbures. Si on néglige la dissociation, le produit de la combustion sera un mélange de CO^2 et H^2O de proportion variable selon la richesse en carbone ou en hydrogène de l'hydrocarbure considéré. Ici il ne suffit pas de considérer seulement la perte de chaleur par la dissociation de CO^2 et H^2O pris individuellement, car il y a des réactions secondaires à considérer : la réaction réciproque de H^2O et CO^2 , la dissociation de O^2 et H^2 en oxygène et hydrogène atomique, la formation de OH, etc., qui ont pour effet de modifier et la chaleur mise en jeu et les pressions partielles des corps en présence, et, par suite, leurs coefficients de dissociation. On voit ainsi l'erreur qu'on commet en se servant dans les cas pratiques qui sont toujours complexes, des chaleurs spécifiques apparentes calculées pour des cas particuliers simples.

La comparaison des colonnes A et B et C du tableau

XIV montre la différence des valeurs obtenues par le seul fait du changement de la pression partielle.

On trouve également dans l'ouvrage de H. Le Chatelier « Le chauffage industriel » une méthode où on détermine la température de la combustion au moyen des courbes qui donnent la chaleur d'échauffement des gaz produits par la combustion.

D'après l'auteur, les chaleurs d'échauffement sont déterminées par des relations de forme

$$(2) \quad q = aT + bT^2.$$

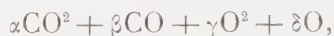
La température T sera la température de combustion si on a $q = Q$; Q étant la chaleur de combustion.

On peut donc tracer la courbe (2) pour un mélange de gaz donné. La température de combustion s'obtient par l'intersection de droite d'ordonnée Q et la courbe ci-dessus.

Cette méthode néglige la dissociation ; de plus, on ne peut pas représenter d'une façon précise la chaleur d'échauffement d'un gaz par une relation du 2^e degré. Les chaleurs d'échauffement varient comme les chaleurs spécifiques ; et nous avons vu au chapitre premier la nature complexe de leurs variations avec la température.

MÉTHODE DES APPROXIMATIONS SUCCESSIVES. — La méthode des approximations successives, compte fait de la dissociation, est appliquée pour la première fois au cas de la combustion de l'hydrogène, par le P^r Ribaud (A, 8). P. Montagne (A, 12) a appliqué la méthode pour plusieurs flammes. La méthode se résume ainsi. Considérons le

cas simple de la combustion des corps $C + O^2$, pris à 0° ; la combustion fournit CO^2 , pris à 0° , avec un dégagement de chaleur Q . Cette chaleur Q sert, en fait, à porter CO^2 à une température T que l'on se propose de calculer ; au cours de l'échauffement, CO^2 se dissociera partiellement, fournissant CO , O^2 et de l'oxygène atomique. Partant de CO^2 à 0° , si on le porte à une température T arbitraire, on obtiendra finalement



les quatre coefficients α , β , γ , δ se calculent au moyen des constantes de dissociation de CO^2 et O^2 et en tenant compte de ce que l'on doit avoir dans le mélange 1 atome C et 2 atomes O. Pour passer de CO^2 (à 0°) au mélange final (à T°), il faut fournir q calories, nécessaires pour dissocier CO^2 et O^2 et pour porter les produits finaux de 0° à T° . En général, q ne se trouve pas égale à Q ; il importe alors de choisir des valeurs successives de T jusqu'à ce que l'on ait $q = Q$. La méthode ainsi conduite se présente sous une forme extrêmement laborieuse, à cause de la variation des chaleurs spécifiques et des fractions de dissociation avec la température, surtout lorsqu'il s'agit de flammes d'hydrocarbures dans lesquelles les corps chimiques présents dans la flamme peuvent être au nombre de neuf.

Pour nos calculs, nous avons appliqué une méthode graphique (A, 11) qui tient compte de toutes les réactions qui se produisent au sein des flammes et qui nous donne, en même temps que la température de la flamme obtenue dans les conditions usuelles, la température qu'elle aurait si on lui communique un certain nombre de calories supplémentaires.

Il est en effet d'usage courant dans l'industrie d'élever la température de la flamme par échauffement préalable des combustibles ou comburants. Ou encore dans le cas du chalumeau à hydrogène atomique, l'utilisation de l'hydrogène atomique équivant à communiquer à la flamme la chaleur supplémentaire de dissociation de l'hydrogène moléculaire.

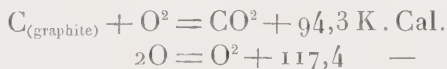
D'où l'intérêt, sans avoir recours à des calculs extrêmement compliqués, de pouvoir déterminer la température de la flamme par simple lecture d'un graphique.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Afin d'avoir des résultats aussi généraux que possible, nous considérerons dans l'état atomique tous les éléments qui constituent notre flamme. A cet effet il faut déterminer les données termochimiques correspondant aux réactions entre ces substances à l'état atomique.

Cette détermination est très facile : partant des chaleurs de réaction déterminées dans les conditions normales et des données sur la dissociation moléculaire, on peut déduire la valeur théorique des chaleurs de réaction qui résultent de la réaction des substances mises en présence à l'état atomique.

Exemple : on a



ajoutant membre à membre ces deux relations on a



Ainsi on peut considérer dans la formation de CO^2 que la réaction se fait entre carbone et oxygène atomiques à condition de prendre pour chaleur de réaction la valeur de 211,7 au lieu de 94,3.

Nous avons déterminé de cette façon les chaleurs de réaction pour toutes les substances qui entrent dans les flammes usuelles. Les résultats sont consignés dans le tableau XVII.

Ayant ces données thermochimiques, et les constantes d'équilibre, ainsi que les chaleurs spécifiques (tableaux VIII et XV), nous calculerons la composition du mélange pour plusieurs températures différentes, dans l'hypothèse où l'équilibre est effectivement réalisé (voir l'exemple plus loin).

Soit Q la chaleur totale dégagée par la réaction, $A = \Sigma nC$ la capacité calorifique moyenne du mélange entre 0 et T , T la température considérée.

Pour que T soit la température effective de la flamme il faut qu'on ait : $Q = (\Sigma nC) \times T = AT$.

Si Q est inférieur ou supérieur à AT on peut toujours (comme nous en avons donné l'exemple plus haut) ajouter ou retrancher une quantité de chaleur q donnée par la relation $Q + q = AT$ pour avoir l'équilibre.

A et Q sont fonctions de la température on a donc

$$(1) \quad q = f(T) = AT - Q,$$

q peut prendre toutes les valeurs positives, négatives ou nulles. Cette relation constitue la base des calculs de nos graphiques, nous portons en abscisse T et en ordonnée la valeur de q donnée par la relation (1). Le point où la courbe coupe l'axe des T donne la tempéra-

ture de la réaction pour laquelle il n'y a aucun apport ou enlèvement artificiel de chaleur, les autres points de la courbe donnent à chaque valeur de q (chaleur supplémentaire communiquée) la valeur correspondante de la température de la réaction.

Pour chacune des flammes usuelles nous avons tracé plusieurs courbes correspondant à des proportions différentes de combustible et d'oxygène. L'usage de ces graphiques est extrêmement simple. Prenons par exemple le graphique I relatif à la combustion de l'hydrogène dans les proportions théoriques et résolvons les problèmes suivants :

a) Détermination de la température de la combustion de $H^2 + \frac{1}{2} \cdot O^2$:

Pour passer de H^2 et O^2 moléculaires à H et O atomiques, il faut fournir les quantités de chaleurs respectives de $100\,700 + \frac{1}{2} \times 117\,400 = 159\,400$ calories, on a donc $q = -159\,400$, se reportant au graphique on trouve $T = 2\,960^\circ K$.

b) On brûle l'hydrogène atomique (supposé froid) avec l'oxygène selon la formule $2H + \frac{1}{2} \cdot O^2$.

Ici la chaleur de dissociation de $\frac{1}{2} \cdot O^2$ seule intervient et on a $q = -58\,700$, la valeur correspondante de T est $3\,710^\circ K$.

c) Dans le chalumeau à hydrogène atomique, on prépare l'hydrogène atomique en faisant passer de l'hydrogène moléculaire entre les deux électrodes de tungstène d'un arc électrique. Les atomes H se chauffent, suppo-

sons qu'il y ait un échauffement de 2000 degrés, cet échauffement équivaut à un apport de

$$2 \cdot 5 \cdot 2000 = 20000 \text{ calories,}$$

on a d'autre part, à cause de l'introduction de $\frac{1}{2} \cdot \text{O}^2$ moléculaire, une absorption de 58700 calories; on a donc $q = 20000 - 58700 = -38700$ calories. Le graphique donne la valeur de $T = 3830^\circ \text{ K}$.

d) On peut imaginer enfin un chalumeau à oxygène et hydrogène atomiques, si O et H sont froids $q = 0$ et le point de rencontre de la courbe et de l'axe des T donne la température de réaction qui est de 4050° K , si les gaz sont chauffés comme dans le cas précédent à 2000° C , on a :

$$q = (2 + 1) \cdot 5 \cdot 2000 = 30000 \text{ calories} \quad \text{et} \quad T = 4330^\circ \text{ K}.$$

Des déterminations analogues peuvent se faire à l'aide de nos diagrammes pour tous les cas qui se présentent.

Remarquons qu'on peut très facilement passer des courbes obtenues dans l'hypothèse des substances prises à l'état atomique à celles qu'on obtiendrait avec des constituants à l'état moléculaire, en retranchant tout simplement des quantités de chaleur q calculées, la chaleur de formation du combustible en question (d'après le tableau XVII) augmentée de la chaleur de dissociation de l'oxygène (117400 calories par molécule introduite dans la combustion). Cette opération fournit une nouvelle quantité de chaleur que nous représentons par q' et qui permet le tracé des diagrammes analogues à ceux que nous venons de décrire.

Les diagrammes $q' = f'(T)$ tout en étant moins généraux que ceux établis par $q = f(T)$, ont l'avantage de se prêter d'une façon plus directe aux emplois courants. Les courbes ainsi tracées donnent :

1° Par leur point d'ordonnée zéro la température de la combustion réelle sans aucun préchauffage.

2° Les points d'ordonnées > 0 déterminent en fonction de la chaleur apportée par le préchauffage (q') la température correspondante de la combustion.

Ordinairement, on chauffe l'air de la combustion (récupérateur), les gaz combustibles, en général, ne pouvant pas supporter un préchauffage élevé sans se décomposer. Afin de faciliter la tâche du lecteur, nous avons donné dans le tableau XLVI, pour les diverses flammes dont nous avons étudié la combustion, les quantités de chaleur q' résultant d'un préchauffage de l'air de combustion (proportion théorique) de 200 à 1000° C, qu'on rencontre habituellement dans l'industrie.

Dans le cas du chalumeau à préchauffage, on chauffe naturellement l'oxygène, il suffit donc, pour obtenir q' , de prendre la chaleur spécifique de l'oxygène d'après le tableau VIII et de la multiplier par la température (en degrés C) à laquelle on a porté l'oxygène.

Les généralités ainsi exposées, pour plus de clarté nous traiterons ici un exemple de calcul sans entrer toutefois dans le détail des opérations arithmétiques. Nous donnerons dans les tableaux XVIII à XLVIII les résultats de nos calculs qui permettront le tracé à grande échelle des diagrammes que nous ne pouvons reproduire ici qu'avec des dimensions réduites. Dans ces tableaux sont également reproduites la composition du mélange à chaque température, ceci permet de se faire

une idée exacte de l'évolution des diverses substances en fonction de la température.

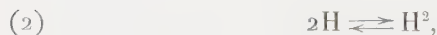
Par interpolation faite sur ces tableaux, on aura pratiquement les compositions de toutes les flammes que l'on peut être amené à réaliser.

CALCUL DE LA COMPOSITION DU MÉLANGE GAZEUX APRÈS LA COMBUSTION. — Considérons le cas de la combustion d'un hydrocarbure C^nH^m en présence d'oxygène ; après la combustion plusieurs réactions peuvent se produire dont les plus importantes sont :

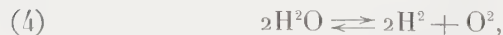
a) L'anhydride carbonique formé par la combustion peut se décomposer en oxyde de carbone et oxygène suivant la formule :



b) L'hydrogène et l'oxygène moléculaires présents peuvent se dissocier en hydrogène et oxygène atomiques selon les formules :



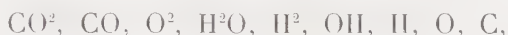
c) L'eau formée peut être dissociée selon les deux processus :



d) Enfin aux températures très élevées (supérieures à 3500° C), l'oxyde de carbone peut se dissocier en C et O selon la formule



On peut donc avoir dans la flamme :



et la formule générale de la réaction s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{C}^n\text{H}^m + \frac{\text{AO}^2}{2} &= (nC + m\text{H}) + \text{A} \cdot \text{O} \\ &= x \cdot \text{CO}^2 + y \cdot \text{CO} + z \cdot \text{O}^2 + t \cdot \text{H}^2\text{O} + r \cdot \text{O} \\ &\quad + s \cdot \text{C} + u \cdot \text{OH} + v \cdot \text{H}^2 + w \cdot \text{H} + \text{Q calories.} \end{aligned}$$

Nous avons les 9 inconnues $x, y, z, \dots$ il faut avoir 9 équations pour les déterminer. Six équations nous sont données par les six formules d'équilibre 1, 2, ... 6 et trois autres en écrivant que les sommes des atomes de carbone, oxygène et hydrogène qui se trouvent dans les produits de la réaction sont respectivement égales à n, A et m .

Soient $K_1, K_2, K_3, \dots K_6$ les constantes d'équilibre des réactions 1, 2, ... 6. Appliquons la formule générale (11) d'équilibre établie au chapitre II au cas des réactions 1, 2, 3, ... 6 ci-dessus. Nous aurons en appelant N la somme de toutes les molécules présentes

$$N = r + y + z + \dots$$

et P la pression :

$$(1) \quad \frac{y^2 \cdot \varepsilon}{N \cdot x^2} = \frac{K_1}{P},$$

$$(2) \quad \frac{w^2}{Nv} = \frac{K_2}{P},$$

$$(3) \quad \frac{r^2}{N\varepsilon} = \frac{K_3}{P},$$

$$(4) \quad \frac{v^2 \cdot \varepsilon}{N \cdot t^2} = \frac{K_4}{P},$$

$$(5) \quad \frac{u^2 \cdot v}{N \cdot t^2} = \frac{K_5}{P},$$

$$(6) \quad \frac{s^2 \cdot \varepsilon}{N \cdot y^2} = \frac{K_6}{P},$$

$$(7) \quad x + y + s = n,$$

$$(8) \quad 2x + y + 2\varepsilon + r + t + u = A,$$

$$(9) \quad 2t + u + 2v + w = m.$$

Tel est le système des neuf équations qui nous permettent la détermination des neuf constituants de la flamme.

Dans nos calculs, nous avons combiné les six premières équations et déduit des relations qui donnent les valeurs des six inconnues $x, \varepsilon, s, t, u, v$, en fonction de trois autres: r, w, y , Nous nous donnons trois valeurs à ces dernières variables, nous calculons les valeurs des six autres variables et nous portons les résultats dans les équations 7, 8, 9, pour en déduire les valeurs plus exactes de y, r, w , Étant donné la précision avec laquelle

les constantes d'équilibre sont calculées il nous a paru illusoire de vouloir pousser l'approximation dans la résolution de ces équations à plus de trois décimales.

Pour tracer des courbes, il nous a paru suffisant de déterminer pour chaque courbe 7 points correspondant aux températures respectives : 0, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000° K.

Nous reproduisons dans le tableau L quelques points importants relevés d'après nos graphiques. Ce sont les températures relatives à la combustion des substances, sans préchauffage, avec un préchauffage de 1000 degrés facilement réalisable industriellement, et un préchauffage de 2000 degrés pratiquement possible à réaliser.

Remarque. — Il est très intéressant de remarquer sur les graphiques tracés d'après les données atomiques que pour chacune des flammes envisagées il y a un point (généralement autour de 4000° K), où les différentes courbes se coupent, ce qui montre que pour cette température le pourcentage de l'oxygène n'influe pas sur la température de la combustion.

TABLEAU XVII

CHALEUR DE FORMATION DE DIVERS CORPS
A PARTIR DES CONSTITUANTS PRIS A L'ÉTAT ATOMIQUE.

$2\text{H} = \text{H}^2 +$	100 700	calories.	
$2\text{O} = \text{O}^2 +$	117 400		—
$\text{O} + \text{H} = \text{OH} +$	103 000		—
$2\text{N} = \text{N}^2 +$	169 400		—
$\text{C} + \text{O} = \text{CO} +$	85 000		—
$\text{C} + 2\text{O} = \text{CO}^2 +$	212 000		—
$2\text{H} + \text{O} = \text{H}^2\text{O} +$	217 000		—
$\text{C} + 4\text{H} = \text{CH}^4 +$	220 500		—
$4\text{C} + 10\text{H} = \text{C}^4\text{H}^{10} +$	483 300		—
$2\text{C} + 2\text{H} = \text{C}^2\text{H}^2 +$	46 800		—
Gaz de ville ¹	135 000		—
Gaz pauvre ¹	48 400		—
Gaz à l'eau ¹	96 800		—

Remarque. — Les valeurs ci-dessus n'ont pas généralement une portée pratique, elles sont seulement un instrument de calcul comme nous l'avons précisé au début du chapitre.

1. Cette valeur correspond à la composition que nous avons adoptée (voir les tableaux XXXII, XLIV, XLV).

Notations :

N : Nombre total de molécules ou atomes présents.

A = ΣnC : Capacité calorifique moyenne du mélange entre 0 et T.

T : Température absolue.

Q : Chaleur totale dégagée (en petites calories).

q : Chaleur supplémentaire nécessaire pour l'équilibre.

q' : Chaleur supplémentaire nécessaire pour l'équilibre, les corps étant ramenés à l'état moléculaire.

TABLEAU XVIII
COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE $2H + 2O$.

T° K		0	2500	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.	H ² O	1	0,94	0,312	0,050	0,0343	négligeable
	H ²	0	0,0084	0,202	0,158	0,048	
	OH	0	0,106	0,565	0,397	0,136	
	H	0	0,003	0,410	1,170	1,70	
	O ²	0,5	0,47	0,328	0,180	0,056	
	O	0	0,0138	0,46	1,200	1,710	
N		1,5	1,5412	2,277	3,155	3,684	3,895
Chaleur dégagée par la formation de.	H ² O	217000	203980	67764	10860	7450	100
	H ²	»	845	20341	15910	4833	2256
	OH	»	10918	58195	40891	14008	5665
	O ²	58700	54990	38376	21060	6575	2048
Q		275700	270723	184676	88721	32866	10069
A		»	14,412	16,67	18,40	19,487	19,808
AT		0	36030	58345	73600	87691	99040
q		-275700	-234693	-126331	-15121	+54825	+88971
q'		-57600	-16593	+91769	+202979	+272925	+307071

TABLEAU XIX

COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE $2H + O$.

T° K	0	2500	3000	4000	4500	5000	
Composition des gaz.	H^2O	1	0,92	0,68	0,051	0,003	négligeable
	H^2	0	0,05	0,20	0,234	0,066	
	OH	0	0,053	0,185	0,274	0,093	
	H	0	0,006	0,081	1,15	1,750	
	O^2	0	0,0186	0,050	0,058	0,019	
	O	0	0,0021	0,030	0,555	0,870	
N	1	1,0507	1,226	2,322	2,801	2,936	
Chaleur dégagée par la formation de :	H^2O	217000	199640	147560	11067	651	»
	H^2	»	5135	20140	23564	6646	2417
	OH	»	5459	19055	28222	9579	3296
	O^2	»	2176	5850	6786	2223	585
Q	217000	212410	192605	69639	19099	6298	
A	»	10,63	11,48	13,75	14,623	14,887	
AT	0	26575	34440	55000	65803	74435	
q	-217000	-185837	-158165	-14639	+46704	+68137	
q'	-57600	-26437	+1235	+144761	+206104	+227537	

TABLEAU XIX^{bis}

COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE DANS L'AIR $2H + O + 2N^2$.

T° K	0	2 000	2 500	3 000	3 500	
Composition des gaz.	H ² O	1	0,985	0,915	0,58	0,18
	H ²	»	0,010	0,036	0,236	0,312
	OH	»	0,007	0,063	0,232	0,346
	H	»	0,0003	0,0155	0,140	0,670
	O ²	»	0,0035	0,0127	0,065	0,084
	O	»	»	0,0031	0,056	0,300
	N	»	»	»	»	0,024
	N ²	2	2	2	2	1,988
N	3	3,0058	3,0453	3,309	3,904	
Chaleur dégagee par la formation de :	H ² H	217000	213745	198555	125860	39060
	H ²	»	1007	3625	23765	31418
	OH	»	721	6489	23896	35638
	O ²	»	409	1521	7605	9828
	N	»	»	»	»	—2028
Q	217000	215882	210190	181126	115944	
A	»	25,864	26,782	27,906	29,526	
A(T — 273)	0	44544,7	59727	76183	95369	
q	—217000	—171337	—150463	—104943	—18547	
q'	—57600	—11937	+8937	+54457	+140853	

TABLEAU XX

COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE $2\text{H} + \frac{1}{2}\text{O}$.

T° K	0	2500	3000	4000	4500	5000	
Composition des gaz	H ² O	0,5	0,49	0,430	0,0326	0,0023	0,0003
	H ²	0,5	0,500	0,480	0,278	0,0815	0,036
	OH	0	0,01	0,069	0,160	0,0570	0,0222
	H	0	0,0018	0,117	1,220	1,7550	1,900
	O ²	0	»	»	0,015	0,0057	0,0017
	O	0	0,0001	0,0007	0,280	0,4280	0,4730
N	1	1,0019	1,0967	1,9863	2,3295	2,4332	
Chaleur dégagée par la formation de :	H ² O	108500	106330	93396	7080	512	65
	H ²	50350	50350	48336	27994	8207	3625
	OH	0	1030	7107	16480	5871	2286
	O ²	0	0	»	1837	667	200
Q	158850	157710	148839	53391	15257	6176	
A	»	9,123	9,628	11,597	12,143	12,3725	
AT	0	22807	28884	46388	54643	61862	
q	-158850	-134903	-119955	-7003	+39386	+55686	
q'	-28900	-4953	+9995	+122947	+169336	+185636	

TABLEAU XXI

L'ACÉTYLÈNE ($2C + 2H$) + $5O$.

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.							
CO ²	2	1,717	1,260	0,345	0,079	0,017	0,0038
CO	0	0,283	0,740	1,655	1,910	1,913	1,545
O ²	0	0,125	0,113	0,482	0,248	0,083	0,0029
O	0	0,0098	0,077	0,810	2,005	2,750	3,40
H ² O	1	0,970	0,554	0,225	0,030	0,002	négligeable
H ²	0	0,0018	0,0175	0,175	0,109	0,030	0,0117
OH	0	0,0517	0,837	0,645	0,392	0,132	0,052
H	0	0,0061	0,040	0,550	1,320	1,804	1,920
C	0	0,000	0,000	négligeable	0,007	0,069	0,446
N	3	3,2644	3,638	4,887	6,100	6,800	7,3814
Chaleur dégagée par la formation de							
CO ²	424 000	364 000	267 120	73 140	16 748	3 604	805
CO	000 000	240 55	62 900	140 675	162 350	162 605	131 325
O ²	»	14 675	13 266	56 586	29 115	9 744	340
H ² O	217 200	210 684	120 329	48 870	6 516	434	négligeable
H ²	00 000	181	1 762	17 622	10 976	3 021	1 178
OH	000 000	5 325	86 212	66 435	40 376	13 596	5 556
Q	641 200	618 920	538 323	403 328	266 081	193 004	139 004
Λ	»	36,772	37,544	38,550	40,497	41,664	42,666
AT	00 000	91 930	112 632	134 925	161 988	187 488	213 330
q	-641 200	-526 990	-438 957	-268 403	-104 093	-55 16	+74 326
q'	-301 900	-187 690	-99 657	+70 897	+235 207	+333 784	+413 626

TABLEAU XXII

COMBUSTION DE L'ACÉTYLÈNE ($2C \rightarrow 2H$) + 10.

T. K.		0	1500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz	CO^2	1	0,01	0,787	0,172	0,063	0,012	0,003
	CO	1	1,00	1,213	1,728	1,930	1,900	1,465
	O^2	0	0,0011	0,015	0,136	0,137	0,043	0,017
	O	0	0,0061	0,008	0,505	1,310	1,900	2,450
	H^2O	1	0,883	0,640	0,230	0,030	0,002	»
	H^2	0	0,0138	0,054	0,133	0,140	0,034	0,011
	OH	0	0,191	0,540	0,505	0,330	0,100	0,038
	H	0	0,0173	0,060	0,580	1,370	1,830	1,940
	C	0	0,000	0,000	0,000	0,007	0,088	0,532
	N	»	8,228	3,346	1,289	5,317	5,909	6,456
Chaleur dégagée par la formation de	CO^2	112000	192910	166841	57664	13356	2544	636
	CO	85000	92656	103105	146880	164050	161500	124525
	O^2	0000	282	1761	27706	16084	5048	1996
	H^2O	117000	191787	139008	49956	6510	434	»
	H^2	000	1289	5438	23463	14098	3424	1107
	OH	00	19673	55620	51015	33990	10300	3914
	Q	514000	198601	491776	357684	148088	183550	151178
A	»	31,996	31,877	31,877	31,229	36,085	36,979	37,757
	P	00000	79990	98631	119801	141350	166055	188835
	q	514000	118611	393145	137883	103738	16945	56654
	q'	233400	138011	112545	42917	176869	263655	337554

TABLEAU VIII

COMBUSTION DE L'ACÉTYLENE ($2C + 2H$) + $3O$.

		2000	3000	3500	4000	4500	5000
Calorifique par la formation de Composé	CO^2	0	0,151	0,210	0,148	0,155	0,0052
	CO	0	1,840	1,785	1,852	1,750	1,850
	O^2	0	"	"	0,062	0,041	0,0152
	O	0	"	0,005	0,260	0,680	1,035
	H^2O	1	0,860	0,560	0,165	0,021	0,0013
	H^2	0	0,120	0,254	0,336	0,170	0,0415
	OH	0	0,005	0,216	0,310	0,187	0,066
	H	0	0,000	0,146	0,690	1,430	1,940
	C	0	0,000	0,000	"	0,012	0,134
Calorifique des gaz par la formation de	N	3	3,035	3,181	4,224	4,526	4,9962
	CO^2	"	32012	45580	31376	7420	1735
	CO	170000	157165	151725	157400	165750	107200
	O^2	"	"	"	7249	4813	1784
	H^2O	217200	186792	121652	35837	4557	282
	H^2	"	12084	25578	33835	17119	4179
	OH	"	514	22242	31930	19261	6792
	O	387200	388568	366783	295675	218920	172031
	A	"	27,312	28,220	29,874	31,123	31,90
	AT	000000	68280	24660	104559	124492	143550
	q	387200	-320288	-282123	-191098	-94428	-28481
	q'	-165300	-98388	-60223	+30802	+127472	+193419

+265732

TABLEAU XXIV

COMBUSTION DE L'ACÉTYLÈNE $2(C + 2H) + 2O$.

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000	
Composition des gaz.	CO ²	0	000	0,00	0	0,004	0,0026	0,001
	CO	2	2	2,00	2	1,900	1,670	1,130
	O ²	0	0	0	0	»	0,001	0,0028
	O	0	0	0	0	0,071	0,300	0,850
	H ² O	0	0	0,000	0	0,003	»	»
	OH	1	0,93	0,886	0,575	0,220	0,060	0,018
	H ²	0	0	0,000	0	0,024	0,023	0,020
	H	0	0,14	0,268	0,846	1,530	1,860	1,950
C	0	0	0	0	0,096	0,327	0,869	
N	3	3,07	3,134	3,421	3,848	4,2436	4,8408	
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	0	0	0	0	848	552	212
	CO	170000	170000	170000	170000	161500	141950	96050
	O ²	0	0	0	0	»	117	328
	H ² O	0	0	0	0	651	»	»
	H ²	100700	93651	87006	57900	22154	6042	1812
OH	0	0	0000	0	2472	2369	2060	
Q	270700	263651	257006	227900	187625	151030	100462	
A	»	24,036	24,628	25,43	26,605	27,369	28,476	
AT	000000	60090	73884	89005	106420	123160	142370	
q	-270700	-203561	-183122	-138895	-81205	-27870	+41908	
q'	-106500	-39361	-18922	+25305	+82995	+136330	+206108	

TABLEAU XXV

COMBUSTION DE L'ACÉTYLÈNE ($2C + 2H$) + O.

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.							
$\left\{ \begin{array}{l} CO^2 \\ CO \\ O \\ H^2 \\ H \\ OH \\ C \end{array} \right.$	0 1 0 1 0 0 1	0,000 1,00 0,00 0,98 0,04 0,00 1	0,000 1,00 0,00 0,866 0,268 0,000 1,000	0,000 1,00 0 0,575 0,846 0,000 1,00	0,001 0,933 0,052 0,220 1,540 0,020 1,066	0,00 0,775 0,210 0,052 1,880 0,015 1,225	0,000 0,47 0,52 0,02 1,95 0,01 1,53
	(solide)				(vapeur)	(vapeur)	(vapeur)
N	3	3,02	3,134	3,415	3,832	4,167	4,5
Chaleur dégagée par la formation de :	$\left\{ \begin{array}{l} CO^2 \\ CO \\ H^2 \\ OH \\ C \end{array} \right.$	00000 85000 100700 00000 »	00000 85000 98686 00000 »	000000 85000 87006 00000 »	000000 85000 57900 00000 »	212 79305 22254 1030 -147000	0000 65885 5236 1545 -147000
Q	185700	183686	172006	142900	-44199	-74334	-104006
A	»	20,62	22,14	22,96	23,095	23,731	24,27
AT	000000	51550	66420	80360	92380	106789	121350
q	-185700	-132134	-105581	-62540	+136579	+181123	+225356
q'	-80200	-26634	-81	+42960	+242079	+286323	+330656

TABLEAU XXVI
COMBUSTION DE L'ACÉTYLÈNE DANS L'AIR
(PROPORTION THÉORIQUE)
 $(2C + 2H + 5O + 9,4N^2).$

T° K	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
Composition des gaz.	CO ²	2	2	1,96	1,18
	CO	»	»	0,04	0,82
	O ²	»	»	0,017	0,31
	O	»	»	0	0,25
	H ² O	1	1	0,995	0,47
	H ²	»	»	0	0,18
	HO	»	»	0,01	0,44
	H	»	»	0	0,25
	N ²	9,4	9,4	9,4	9,40
N	12,4	12,4	12,422	12,8277	13,30
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	424 000	424 000	411 280	250 160
	CO	»	»	3 400	69 700
	O ²	»	»	1 990	36 272
	H ² O	217 000	217 000	215 915	101 990
	H ²	»	»	»	18 126
	OH	»	»	1 030	45 320
Q	641 000	641 000	633 615	580 398	521 566
Δ	100,4	105,78	109,88	112,57	117,37
AT	100 400	158 670	219 760	281 425	352 110
q	-540 600	-482 330	-413 855	-298 973	-169 456
q'	-201 600	-143 330	-74 855	+40 027	+169 544

TABLEAU XXVII

COMBUSTION DU BUTANE DANS L'AIR ($4C + 10H + 13O + 26N^2$).

T° K	0	2500	3000	3500	4000	
Composition des gaz.	CO ²	4	3,05	2,35	0,38	0,067
	CO	0	0,95	1,65	3,62	3,900
	O ²	0	0,40	0,83	1,07	0,40
	O	0	0,06	0,68	3,40	7,07
	H ² O	5	4,94	2,60	0,72	0,056
	H ²	0	0,016	1,00	1,11	0,47
	OH	0	0,09	1,71	2,36	1,00
	H	0	0,02	0,98	4,00	7,97
	C	0	0	0	0	0,025
	N ²	26	26	26	25,84	24,466
N	0	0	0	0,32	3,068	
N	35	35,531	37,8	42,82	48,492	
Chaleur dégagée par la formation des gaz :	CO ²	848000	646600	498200	80560	14204
	CO	»	80750	140250	307700	331500
	O ²	»	47385	97110	125190	46800
	H ² O	1085000	1071980	564200	156240	12152
	H ²	»	1611	100700	111777	47329
	OH	»	9270	176130	243080	103000
	N	»	»	»	-27040	-259246
Q	1933000	1857596	1576590	997507	295739	
A	»	295,195	324,23	333,36	346,11	
AT	0000	737987	972690	1166760	1384440	
q	-1933000	-1857596	-60900	+169253	+1088701	
q'	-686600	-611196	+1185500	+1415653	+2335101	

TABLEAU XXVIII

COMBUSTION DU BUTANE ($4C + 10H$) + $19O$.

T°K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.	CO^2	3,75	3,23	0,84	0,19	0,031	0,008
	CO	0,25	0,77	3,16	3,80	3,85	3,14
	O^2	3,07	2,81	2,93	1,51	0,475	0,14
	O	0,097	0,78	3,76	9,32	13,38	15,3
	H^2O	4,955	3,32	1,34	0,21	0,013	0,001
	H^2	0,004	0,435	0,83	0,605	0,177	0,059
	OH	0,038	2,08	3,36	2,25	0,76	0,256
	H	0,0018	0,405	2,32	6,12	8,84	9,62
N	C	0	0	0	0,008	0,116	0,85
		12	12,1758	13,83	15,54	17,2	18,9

Chaleur dégagée par la formation de :	CO	»	21250	65450	268600	323000	327250	266900
	O ²	351000	359190	328780	342810	176670	55575	16380
	H ² O	1085000	1077405	720440	290780	45570	2821	217
	H ²	»	402	43804	83581	60923	17824	5941
	OH	»	3914	214240	346080	231750	78280	26368
Q		2284000	2257161	2057474	1509931	878193	488322	317502
A		»	131,313	136,69	142,66	150,83	156,846	169,859
AT		0000000	328282	410070	499310	603320	705807	849295
q		-2284000	-1928879	-1647404	-1010621	-274873	+217485	+531793
q'		-685400	-330279	-48804	+587979	+1323727	+1816083	+2130390

TABLEAU XXIX

COMBUSTION DU BUTANE ($4C + 10H$) + $13O$.

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.	CO^2	3,350	2,78	0,665	0,139	0,03	0,006
	CO	0,650	1,23	3,335	3,850	3,81	2,980
	O^2	0,280	0,63	1,440	0,670	0,213	0,070
	O	0,026	0,32	2,450	5,650	8,12	9,70
	H^2O	4,950	3,30	1,340	0,192	0,011	0,001
	H^2	0,011	0,80	1,080	0,800	0,226	0,073
	OH	0,060	1,325	2,700	1,700	0,565	0,202
	H	0,0085	0,475	2,450	6,350	8,960	9,640
	C	0,000	0,000	0,000	0,011	0,156	1,013
N	0	0,3255	10,86	15,460	10,362	22,001	23,682

TABLEAU XXX

COMBUSTION DU BUTANE ($4C + 10H$) + $9O$.

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.	CO ²	0,45	1,71	0,40	0,093	0,02	0,004
	CO	3,55	2,29	3,60	3,890	3,75	2,680
	O ²	0,00	0,067	0,35	0,240	0,085	0,032
	O	0,00	0,09	1,06	3,140	4,660	6,000
	H ² O	4,54	2,50	1,15	0,157	0,010	0,001
	H ²	0,41	1,85	1,69	0,983	0,270	0,090
	OH	0,009	0,62	1,67	1,150	0,40	0,150
N	H	0,051	0,68	2,70	6,550	9,04	9,700
	C	0,000	0,00	0,00	0,017	0,222	1,252
		9,01	9,797	12,62	16,220	18,451	19,900

Chaleur dégagée : par la formation de :	CO ²	0	95420	362520	84800	19710	4240	840
	CO	340000	301750	194650	306000	330650	318750	225800
	O ²	0	000000	7866	41090	28176	9979	3757
	H ² O	1085000	986088	542500	249550	34069	2170	217
	H ²	0	41287	186295	170183	98988	27189	9063
	OH	0	927	63860	172010	118450	41200	15450
Q		1425000	1425472	1357691	1023633	630049	403528	255135
A		"	86,25	93,955	97,22	103,343	108,339	110,086
AT		0	215625	281865	340270	413372	487525	550430
q		-1425000	-1209847	-1075826	-683363	-216677	+83997	+295295
q'		-413400'	-198247	-64226	+328237	+794923	+1095597	+1306895

TABLEAU XXXI

COMBUSTION DU BUTANE ($4C + 10H$) + $4O$.

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.	CO^2	0	0	0	0,004	0,003	0,001
	CO	4	4	4	3,72	3,120	1,920
	O^2	0	0	0	»	0,003	0,0045
	O	0	0	0	0,160	0,780	1,985
	H^2O	0	0	0	0,013	0,003	»
	H^2	5	4,914	4,47	1,430	0,360	0,112
	OH	0	0	0	0,075	0,086	0,064
	H	0	0,176	1,05	7,000	9,200	9,730
N	C	0	0	0	0,274	0,875	2,078
		9	9,09	9,52	10,77	12,676	15,8915

Chaleur dégagée par la formation de :	CO	O ₂	H ₂ O	H ₂	OH
Q	843500	834840	790129	665261	471558
A	»	70,903	73,05	76,98	80,993
AT	0	177257	219150	269430	323972
q	-843500	-657583	-579979	-395831	-147613
q'	-125400	+60527	+147121	+322269	+570487

TABLEAU XXXII

COMBUSTION DU GAZ DE VILLE
 $\text{GAZ} + 1,972\text{O} \quad (2,3\text{H} + 0,52\text{C} + 2,19\text{O})^1.$

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz	CO ²	0,52	0,44	0,40	0,078	0,019	0,004
	CO	0	0,08	0,12	0,442	0,500	0,385
	O ²	0	0,044	0,093	0,195	0,112	0,038
	O	0	0,0043	0,055	0,370	1,030	1,750
	H ² O	1,15	1,140	0,750	0,322	0,045	0,003
	H ²	0	0,0025	0,212	0,294	0,204	0,060
	OH	0	0,011	0,261	0,525	0,360	0,125
	H	0	0,0017	0,110	0,525	1,440	2,040
	C	0	0	0	0,001	0,021	0,134
N	1,67	1,7235	2,001	2,751	3,711	4,270	4,557
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	110240	93280	84800	16536	4028	848
	CO	0	6800	10200	37570	42500	42075
	O ²	0	5165	10918	22893	13149	4460
	H ² O	249550	247380	162750	69874	9765	651
	H ²	0	251	21348	29606	20543	6042
	OH	0	1133	26883	54075	37080	12875
Q	359790	354009	316899	230554	127065	66951	40993
A	»	19,052	19,72	21,127	22,920	23,919	24,418
AT	00000	47630	59160	73944	91680	107635	122090
q	-359790	-306379	-257739	-156614	-35385	+40684	+81097
q'	-108790	-55000	-6739	+94386	+215600	291684	+332000

1. Pour la composition du gaz nous avons adopté la moyenne des analyses officielles du gaz de ville de Paris : 52 pour 100 H² ; 27,5 pour 100 CH⁴ ; 3 pour 100 CO² ; 0,9 pour 100 O² ; 13,95 pour 100 CO ; 2,5 pour 100 C²H^{2a} ; 0,15 pour 100 impuretés non combustibles.

TABLEAU XXXIII

COMBUSTION DU GAZ DE VILLE Gaz + 1,452O (2,3H + 0,52C + 1,67O).

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000	
Composition des gaz.	CO ²	0	0,12	0,28	0,06	0,013	0,003	»
	CO	0,52	0,40	0,24	0,46	0,505	0,490	0,363
	O ²	0	0	0,33	0,104	0,059	0,020	0,007
	O	0	0	0,03	0,270	0,700	1,030	1,255
	H ² O	1,15	1,11	0,68	0,290	0,042	0,003	»
	H ²	0	0,037	0,32	0,359	0,240	0,068	0,023
	OH	0	0,003	0,184	0,420	0,280	0,096	0,035
	H	0	0,0067	0,129	0,58	1,460	2,060	2,210
	C	0	0	0	0	0,002	0,027	0,157
N	1,67	1,6767	1,893	2,543	3,297	3,797	4,050	
Chaleur dérangée par la formation de :	CO ²	0	25440	59360	12720	2756	636	»
	CO	44200	34000	20400	39100	42925	41650	30855
	O ²	0	00000	3522	12210	6950	2348	822
	H ² O	249550	240870	147560	62930	9114	651	»
	H ²	0	3726	32224	36151	24168	6847	2316
	OH	0	309	18952	43260	28840	9888	3605
Q	293750	304343	282018	206371	114753	62020	37598	
A	»	16,976	18,216	18,733	20,388	21,362	21,679	
AT	00000	42440	54648	65565	81552	96129	108395	
q	-293750	-261905	-227370	-140806	-33201	+34109	+70797	
q'	-73750	-41900	-7000	+79200	+186800	+254100	+290800	

TABLEAU XXXIV

COMBUSTION DU GAZ DE VILLE

GAZ + 10 (2,3H + 0,52C + 1,22O).

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000	
Composition des gaz.	CO ²	0	0,007	0,15	0,035	0,009	0,002	»
	CO	0,52	0,513	0,37	0,485	0,508	0,480	0,332
	O ²	0	»	0,0035	0,029	0,024	0,009	0,004
	O	0	»	0,010	0,135	0,420	0,650	0,850
	H ² O	0,7	0,690	0,44	0,213	0,032	0,002	»
	H ²	0,45	0,445	0,585	0,490	0,276	0,077	0,026
	OH	0	0,004	0,085	0,245	0,190	0,068	0,030
	H	0	0,023	0,170	0,640	1,490	2,075	2,220
	C	0	0	0	0	0,003	0	0,188
N	1,67	1,682	1,813	2,281	2,952	3,401	3,65	
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	0	1484	31800	7420	1908	224	»
	CO	44200	43605	31450	41225	43180	40800	28220
	O ²	0	0	410	3393	2808	1053	468
	H ² O	151900	149730	95480	46221	6944	434	»
	H ²	45315	44812	58910	49343	27793	7753	2618
	OH	0	412	8755	26162	19570	7004	3090
Q	241415	240043	226805	173764	102203	57268	34396	
A	»	15,927	16,11	17,03	18,379	18,922	19,637	
AT	000000	39817	48330	59608	73516	85149	98185	
q	-241415	-200226	-178475	-114156	-28687	+27881	+63789	
q'	-48400	-7200	+14500	+79000	+164300	+220880	+256800	

TABLEAU XXXV

COMBUSTION DU GAZ DE VILLE Gaz + 0,3080 (2,3H + 0,52C + 0,52O).

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.	CO ²	0	0	0	»	»	»
	CO	0,52	0,52	0,52	0,48	0,39	0,216
	O ²	0	0	0	»	»	»
	O	0	0	0	0,027	0,12	0,292
	H ² O	0	0	0	0,003	»	»
	H ²	1,15	1,13	1,04	0,78	0,096	0,032
	OH	0	0	0	0,015	0,015	0,011
	H	0	0,037	0,214	0,75	1,550	2,223
	C	0	0	0	0,040	0,13	0,304
N	1,67	1,687	1,774	2,05	2,475	2,851	3,078
Chaleur dégagée par la formation de:	CO ²	0	0	0	0	0	»
	CO	44200	44200	44200	40800	33150	18360
	O ²	0	0	0	»	»	»
	H ² O	0	0	0	651	»	»
	H ²	115805	113791	104728	78540	36252	9667
	OH	0	0	0	1545	1545	1133
Q	160005	157991	148928	122746	79248	44362	22715
A	»	13,065	13,47	14,44	15,212	15,986	17,145
AT	0000	32662	40410	50540	60848	71837	85725
q	-160005	-125329	-108518	-72206	-18400	+27475	+63010
q'	-7000	+27700	+44500	+80800	+134600	+180500	+216000

TABLEAU XXXVI

COMBUSTION DU GAZ DE VILLE
 $\text{GAZ} + 2,572\text{O} \quad (2,3\text{H} + 0,52\text{C} + 2,79\text{O}).$

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz.	CO ²	0,52	0,480	0,407	0,336	0,021	»
	CO	0	0,040	0,114	0,184	0,498	0,502
	O ²	0,3	0,320	0,362	0,270	0,190	0,06
	O	0	0,012	0,114	0,470	1,380	2,01
	H ² O	1,15	1,145	0,920	0,320	0,052	0,004
	H ²	0	0,001	0,136	0,265	0,180	0,053
	OH	0	0,002	0,114	0,595	0,446	0,50
	H	0	0,0012	0,092	0,535	1,390	2,02
	C	0	0	0	0,001	0,017	0,12
N	1,97	2,002	2,259	2,975	4,158	4,816	5,121
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	110240	101760	81284	73352	4452	»
	CO	0	3400	9690	14790	42470	42670
	H ²	35220	37440	42345	31590	22230	7020
	H ² O	249550	248465	199640	69440	11284	868
	H ²	0	100	13695	26685	18126	5337
	OH	0	206	11741	61285	45938	15450
Q	395010	391371	360405	275142	144500	71345	43595
A	»	21,664	22,635	24,09	25,745	26,784	27,357
AT	000000	54160	67905	84315	102980	120528	136785
q	-395010	-337211	-292500	-190827	-41500	+49183	+93190
q'	-108790	-51000	-6280	+95400	+245700	+335400	+379400

TABEAU XXXVII

COMBUSTION DU GAZ DE VILLE + AIR

($2,3\text{H} + 0,52\text{C} + 2,19\text{O} + 3,7\text{N}^2$) (proportion théorique).

T° K	0	2500	3000	3500	4000	
Composition des gaz.	CO ²	0,52	0,384	0,30	0,05	0,009
	CO	0	0,136	0,22	0,47	0,508
	O ²	0	0,050	0,13	0,18	0,074
	O	0	0,082	0,107	0,58	1,22
	H ² O	1,15	1,130	0,630	0,182	0,019
	H ²	0	0,005	0,256	0,286	0,140
	OH	0	0,017	0,336	0,495	0,250
	H	0	0,042	0,200	0,850	1,750
	C	0	0	0	0	0,003
	N ²	3,7	3,70	3,700	3,688	3,480
N	0	0	0	0,024	0,440	
N	5,37	5,546	5,879	6,785	7,893	
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	110240	81411	63600	10600	1908
	CO	»	11600	18700	39950	43180
	O ²	»	5850	15210	21060	8656
	H ² O	249550	245210	136710	39494	4123
	H ²	»	503	25779	28780	14098
	OH	»	1751	34608	50985	25750
	N	»	000000	00000	-2028	-37180
Q	359790	346325	294607	188841	60535	
A	»	48,60	50,443	52,338	54,689	
AT	00000	121500	151329	183283	218756	
q	-359790	-224825	-143278	-5568	+158221	
q'	-109000	+26000	+107700	145500	+409000	

TABLEAU XXXVIII

COMBUSTION DU GAZ DE VILLE

GAZ + AIR¹ ($2,3\text{H} + 0,52\text{C} + 2,19\text{O} + 7,89\text{N}^2$).

T° K	0	2500	3000	3500	
Composition des gaz.	CO ²	0,52	0,382	0,28	0,038
	CO	0	0,138	0,24	0,482
	O ²	0	0,080	0,15	0,165
	O	0	0,014	0,15	0,700
	H ² O	1,15	1,130	0,57	0,135
	H ²	0	0,005	0,268	0,270
	OH	0	0,022	0,378	0,457
	H	0	0,006	0,264	1,03
	C	0	0	0	0
	N ²	7,89	7,89	7,89	7,844
	N	0	0	0	0,046
N	9,56	9,667	10,19	11,167	
Chaleur dégagée par la formation de	CO ²	110240	80978	59360	8056
	CO	»	11730	20400	40970
	O ²	»	9360	17550	19305
	H ² O	249550	245210	123690	29295
	H ²	»	503	26987	27189
	OH	»	2266	38934	47071
	N	0	0	0	-7774
Q	359790	350056	286921	161112	
A	»	82,645	84,78	87,23	
AT	000000	206610	254220	305305	
q	-359790	-143446	-32701	+141193	
q'	-109000	+107500	+218000	+392000	
1. Excès d'azote.					

TABLEAU XXXIX

COMBUSTION DU CARBONE (C + 3O).

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000		
Composition des gaz.	{	CO ²	1	0,943	0,843	0,260	0,061	0,013	0,003
		CO	»	0,057	0,157	0,740	0,939	0,96	0,840
		O ²	0,5	0,522	0,524	0,59	0,287	0,082	0,0265
		O	»	0.012	0,112	0,56	1,360	1,850	2,100
		C	»	0	0	0	négligeable	0,026	0,157
N	1,5	1,534	1,636	2,15	2,647	2,931	3,1265		
Chaleur dégagée par la formation de :	{	CO ²	212000	199916	178716	55120	12932	2700	640
		CO	»	4845	13345	62900	79730	81600	71400
		O ²	58700	61300	61517	69260	33694	9636	3100
Q	270700	266061	253578	187286	126356	93936	75140		
A	»	17,422	17,660	17,733	18,042	18,524	18,778		
AT	0	43558	52980	62065	72168	83358	93890		
q	-270700	-222503	-200598	-125221	-54188	-10578	+18750		
q'	-94600	-46403	-24498	+50879	+121912	+165522	+194850		

TABLEAU XL

COMBUSTION DU CARBONE ($C + 2O$).

T° K	O	2500	3000	3500	4000	4500	5000	
Composition des gaz.	$\left\{ \begin{array}{l} CO^2 \\ CO \\ O^2 \\ O \\ C \end{array} \right.$	1	0,876	0,742	0,20	0,0456	0,01	0,002
	»	0,124	0,258	0,80	0,952	0,94	0,790	
	»	0,0604	0,107	0,24	0,112	0,034	0,011	
	»	0,0034	0,042	0,321	0,720	0,980	1,180	
	»	0	0	négligeable	négligeable	0,050	0,208	
N	1	1,0638	1,150	1,561	1,8318	2,014	2,191	
Chaleur dégagée par la for- mation de	$\left\{ \begin{array}{l} CO^2 \\ CO \\ O^2 \end{array} \right.$	212000	185712	156880	42400	9667	2120	429
	»	10540	22100	68000	80923	79900	67150	
	»	7020	12444	28176	13148	3977	1287	
Q	212000	203272	191424	138576	103738	85997	68866	
A	»	12,726	13,050	13,095	13,254	13,482	13,865	
AT	0	31815	39750	45830	53016	60669	69325	
q	-212000	-171457	-151674	-92744	-50722	-25329	+459	
q'	-94600	-54057	-34274	+24656	+66678	+92071	+117859	

TABLEAU XLI

COMBUSTION DE CARBONE (C + O).

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz. $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \right\}$	I	I	I	I	0,999	0,882	0,639
	»	»	»	»	0,001	0,118	0,361
	»	»	»	»	0,001	0,118	0,361
N	I	I	I	I	1,001	1,118	1,361
Chaleur dégagée par la formation de : $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \right\}$	85000	85000	85000	85000	84915	74970	54315
	85000	85000	85000	85000	84915	74970	54315
	»	8,118	8,254	8,34	8,445	8,68	9,08
Q	0	20295	24762	29260	33870	39060	45400
A	—85000	—64705	—60238	—55740	—51135	—35910	—8915
AT	—26500	—6200	—1738	+2760	+7565	+22600	+49600
q							
q'							

TABLEAU XLII

COMBUSTION DU CARBONE $C + \frac{1}{2} O$.

T° K	0	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Composition des gaz. $\left\{ \begin{array}{l} CO \\ O \\ C \end{array} \right.$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,421	0,208
	0	0	0	0	0	0,079	0,202
	0,5 (solide)	0,5	0,5	0,5	0,5 (vapeur)	0,579	0,702
N	I	I	I	I	I	1,079	1,202
Chaleur dégagée par la formation de : $\left\{ \begin{array}{l} CO \\ C \end{array} \right.$	42500	42500	42500	42500	42500	35800	-73500
	»	»	»	»	-73500	-73500	25400
Q	42500	42500	42500	42500	-31000	-37700	-48100
A	»	5,56	5,625	5,68	6,72	6,89	7,08
AT	00000	14100	16875	19880	26880	31005	35400
q	-42500	-28400	-25625	-22620	+57880	+68705	+83500
q'	-13250	+850	+3620	+6630	+87130	97955	112750

TABLEAU XLIII

COMBUSTION DU CARBONE DANS L'AIR $C + 2 O + 4 N^2$.

T° K	0	2 000	2 500	3 000	3 500		
Composition des gaz :	$\left\{ \begin{array}{l} CO^2 \\ CO \\ O^2 \\ O \\ N^2 \\ N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ » \\ » \\ » \\ 4 \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,98 \\ 0,02 \\ 0,01 \\ » \\ 4 \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,80 \\ 0,20 \\ 0,095 \\ 0,011 \\ 4 \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,61 \\ 0,39 \\ 0,144 \\ 0,107 \\ 4 \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,101 \\ 0,899 \\ 0,180 \\ 0,540 \\ 3,976 \\ 0,048 \end{array} \right.$	
	N	5	5,01	5,106	5,251	5,744	
	Chaleur dégagée par la formation de :	$\left\{ \begin{array}{l} CO^2 \\ CO \\ O^2 \\ N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 212\ 000 \\ » \\ » \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 207\ 760 \\ 1\ 700 \\ 1\ 170 \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 169\ 600 \\ 17\ 000 \\ 1\ 110 \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 129\ 320 \\ 33\ 150 \\ 16\ 848 \\ » \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 21412 \\ 76415 \\ 21060 \\ -3864 \end{array} \right.$
		Q	212 000	210 630	187 710	179 318	115 023
		A	»	44,42	45,335	46,04	46,39
		A(T - 273)	0	76 700	102 208	125 689	149 839
q	-212 000	-133 930	-85 502	-53 629	+34 816		
q'	-94 600	-16 530	+31 898	+63 771	+152 216		

TABLEAU XLIV
COMBUSTION DU GAZ A L'EAU DANS L'AIR ¹
(0,475C + 1,45O + 1H + 1,785N²).

T° K		0	2 000	2 500	3 000
Composition des gaz.	CO ²	0,475	0,473	0,32	0,288
	CO	0	0,002	0,155	0,187
	O ²	0	0	0,015	0,084
	O	0	0	0,0033	0,062
	H ² O	0,50	0,498	0,405	0,280
	H ²	0	0	0,002	0,100
	OH	0	0,002	0,188	0,173
	N ²	1,785	1,785	1,785	1,785
	H	0	0	0,0022	0,090
N		2,76	2,76	2,875	3,049
Chaleur dégagée par la formation de .	CO ²	100 700	100 276	67 840	61 056
	CO	»	170	13 175	15 895
	O ²	»	»	1 755	9 828
	H ² O	108 500	108 066	87 885	60 760
	H ²	»	»	201	10 070
	OH	»	206	19 364	17 819
Q		209 200	208 718	190 220	175 428
A		»	25,06	25,74	26,843
AT		000 000	50 122	64 350	80 529
q		— 209 200	— 158 596	— 125 870	94 899
q'		— 58 032	— 7 428	+ 25 298	+ 56 269
1. Nous avons adopté pour le gaz la composition : CO 42 % ; CH ⁴ 0,5 % ; H ² 49 % ; CO ² 5 % ; N ² 3,5 %.					

TABLEAU XLV

COMBUSTION DU GAZ PAUVRE DANS L'AIR¹
(0,402C + 0,827O + 0,045H + 1,205N²).

T° K	1000	1500	2000	2500	3000	
Composition des gaz.	CO ²	0,402	0,402	0,394	0,324	0,254
	CO	0	0	0,008	0,078	0,148
	O ²	0	0	0,004	0,035	0,053
	O	0	0	0	0,004	0,038
	H ² O	0,022	0,022	0,022	0,008	0,006
	H ²	0	0	0	»	0,002
	OH	0	0	0	0,027	0,019
	H	0	0	0	»	0,010
N ²	1,205	1,205	1,205	1,205	1,205	
N	1,629	1,629	1,633	1,681	1,735	
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	85 224	85 224	83 528	68 688	53 848
	CO	»	»	680	6 330	12 580
	O ²	»	»	468	4 095	6 201
	H ² O	4882	4882	4882	1 736	1 302
	H ²	»	»	»	»	201
	OH	»	»	»	2 781	1 957
Q	90 106	90 106	89 667	83 630	76 089	
A	13,552	14,318	14,907	15,39	15,464	
AT	13552	21 477	29 814	38 475	46 392	
q	-76 554	-68 629	-59 853	-45 155	-29 697	
q'	-8677	-752	+8 024	+22 722	+38 180	

1. Nous avons adopté la composition :

CO : 30,5 pour 100 ; CH⁴ : 0,5 pour 100 ; H² : 1,75 pour 100 ;
CO² : 9,5 pour 100 ; N² : 58 pour 100.

TABLEAU XLVI

COMBUSTION DU GAZ MIXTE DANS L'AIR (B)
(0,457C + 1,295O + 0,76H + 1,64N²).

T° K	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000	
Composition des gaz.	CO ²	0,457	0,457	0,448	0,332	0,283
	CO	»	»	0,009	0,125	0,174
	O ²	»	»	0,003	0,020	0,080
	O	»	»	0	0,0035	0,057
	H ² O	0,38	0,38	0,378	0,290	0,208
	H ²	»	»	0	0,001	0,070
	OH	»	»	0,004	0,170	0,141
	H	»	»	0	0,0014	0,070
N ²	1,64	1,64	1,64	1,640	1,640	
N	2,477	2,477	2,482	2,583	2,723	
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	96884	96884	94976	70384	59996
	CO	»	»	765	10625	14790
	O ²	»	»	351	2340	9360
	H ² O	82460	82460	82026	62930	45136
	H ²	»	»	»	100	7049
OH	»	»	412	17510	14523	
Q	179344	179344	178530	163889	150854	
A	20,49	21,6	22,62	23,150	23,965	
AT	20490	32400	45240	57865	71895	
q	-158854	-146944	-133290	-106024	-78959	
q'	-28509	-16599	-2945	+24321	+51386	

(B) 25 pour 100 gaz pauvre + 75 pour 100 gaz à l'eau.

TABEAU XLVII

COMBUSTION DU GAZ MIXTE DANS L'AIR (C)
(0,44C + 1,138O + 0,52H + 1,494N²).

T° K	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
Composition des gaz.	CO ²	0,44	0,44	0,431	0,324
	CO	»	»	0,009	0,116
	O ²	»	»	0,004	0,016
	O	»	»	»	0,0032
	H ² O	0,26	0,26	0,259	0,194
	H ²	»	»	»	0,001
	OH	»	»	0,002	0,129
	H	»	»	»	0,0012
	H ²	1,494	1,494	1,494	1,494
N	2,194	2,194	2,199	22,784	2,404
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	93280	93280	91372	71688
	CO	»	»	765	9860
	O ²	»	»	468	1872
	H ² O	56420	56420	56203	42098
	H ²	»	»	»	100
	OH	»	»	206	13287
Q	149700	149700	149014	138905	126684
A	18,17	19,25	20,05	20,42	21,237
AT	18170	28875	40100	51050	63711
q	-131530	-120825	-108914	-87855	-62973
q'	-22008	-11303	+608	+21667	+46549
(C) 50 pour 100 gaz pauvre + 50 pour 100 gaz à l'eau.					

TABLEAU XLVIII

COMBUSTION DU GAZ MIXTE DANS L'AIR (D)
(0,420C + 0,982O + 0,284H + 1,352N²).

T°K	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
Composition des gaz.	CO ²	0,42	0,42	0,412	0,316
	CO	»	»	0,008	0,104
	O ²	»	»	0,020	0,062
	O	»	»	0,0033	0,044
	H ² O	0,142	0,142	0,142	0,064
	H ²	»	»	»	0,022
	OH	»	»	0,093	0,068
	H	»	»	0,0007	0,034
	N ²	1,352	1,352	1,352	1,352
N	1,914	1,914	1,918	1,984	2,066
Chaleur dégagée par la formation de :	CO ²	89040	89040	87344	66992
	CO	»	»	680	8840
	O ²	»	»	468	2340
	H ² O	30814	30814	30814	20615
	H ²	»	»	»	»
	OH	»	»	»	9579
Q	119854	119854	119306	108366	99083
A	15,9	16,8	17,49	17,782	18,284
AT	15900	25200	34980	44455	54852
q	-103954	-94654	-84326	-63911	-44231
q'	-15255	-5955	+4373	+24788	+44468
(D) 75 pour 100 gaz pauvre + 25 pour 100 gaz à l'eau.					

TABLEAU XLIX

QUANTITÉ DE CHALEUR q' OBTENUE PAR LE CHAUFFAGE PRÉALABLE DE L'AIR (CORRESPONDANT A LA COMBUSTION EN PROPORTION THÉORIQUE D'UNE MOLÉCULE-GRAMME DE COMBUSTIBLE) A DES TEMPÉRATURES INSCRITES EN TÊTE DE CHAQUE LIGNE.

T° C	ACÉTYLÈNE	BUTANE	GAZ DE VILLE	GAZ A L'EAU	GAZ PAUVRE	GAZ MIXTE		
						B	C	D
200	16 965	45 760	6 622	3 170	1 112	2 650	2 141	1 614
300	25 328	69 186	10 026	4 800	1 683	4 020	3 241	2 460
400	34 120	93 240	13 496	6 464	2 264	5 385	4 364	3 300
500	42 948	117 350	16 970	8 135	2 850	6 785	5 492	4 180
600	51 994	141 900	20 664	9 870	3 474	8 225	6 672	5 160
700	61 627	168 280	24 311	11 655	4 088	9 722	7 871	5 960
800	71 117	193 440	28 080	13 472	4 720	11 280	9 096	6 900
900	80 757	220 770	31 932	15 264	5 364	12 740	10 314	7 840
1 000	90 538	246 700	35 740	17 100	6 020	14 300	11 560	8 770

REMARQUE. — a) En portant chacune des valeurs q' de ce tableau en ordonnée correspondante des graphiques suivants, on lira immédiatement en abscisse la température correspondante de la combustion.

b) Dans les cas où le préchauffage du combustible est possible on ajoutera aux valeurs ci-dessus la quantité de chaleur obtenue par la préchauffe du combustible considéré, on aura ainsi la quantité de chaleur q' qui permettra à l'aide des graphiques de déterminer la température de la combustion.

TABLEAU L

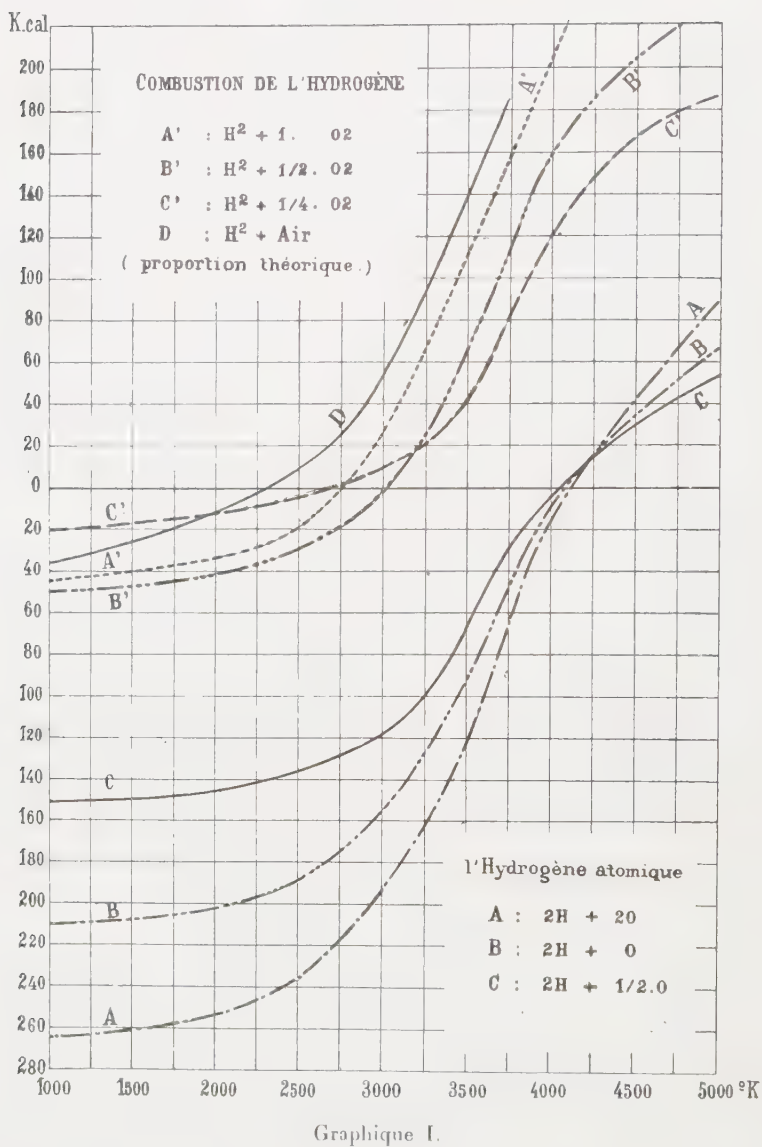
RELEVÉ DE QUELQUES POINTS IMPORTANTS
D'APRÈS LES GRAPHIQUES SUIVANTS.

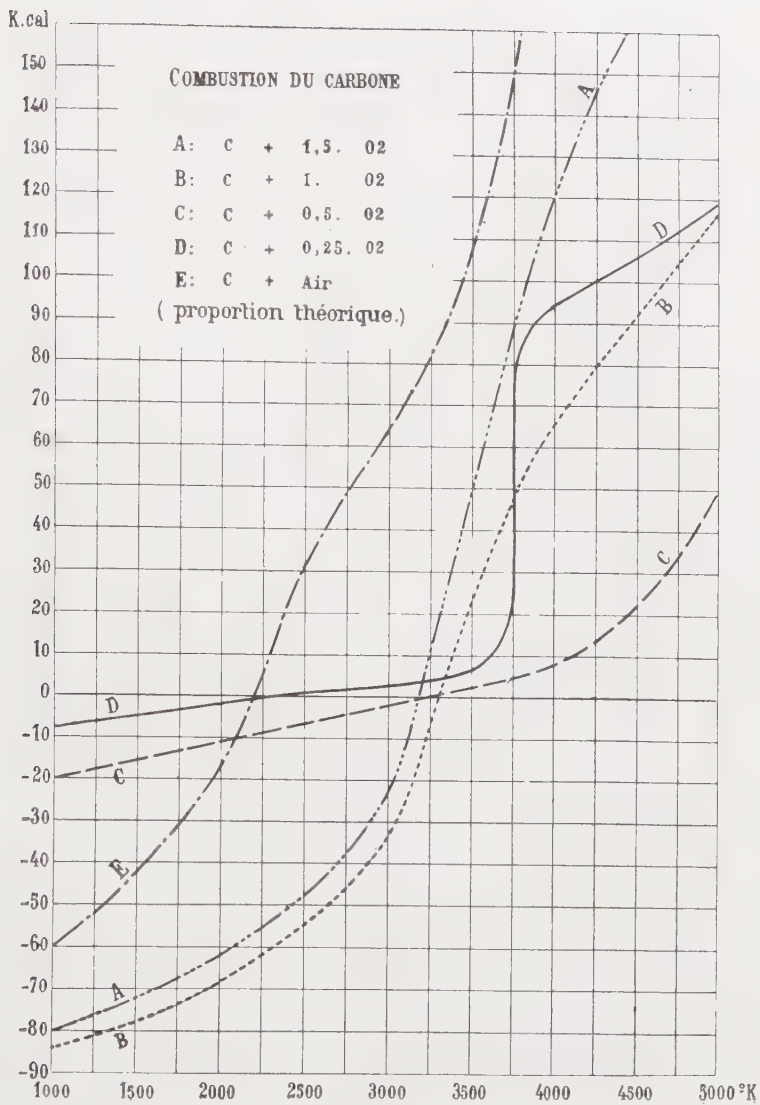
FLAMMES	TEMPÉRATURE DE LA COMBUSTION EN DEGRÉS K		
	sans pré- chauffage	avec pré- chauffage à 1 000° C	avec pré- chauffage à 2 000° C
$H^2 + O^2$	2860	3025	3230
$H^2 + \frac{1}{2} O^2$	2960	3010	3200
$H^2 + \frac{1}{2} O^2$	2750	2950	3170
$H^2 +$ air (proportion théorique).	2300	2720	»
$2H + O^2$ (chalumeau).	2Hest forcément porté aux tem- pératures su- périeures à 2000° C.		3750
$2H + \frac{1}{2} O^2$ (chalumeau).			3830
$2H + \frac{1}{4} O^2$			3810
Gaz de ville + 1,280 ²	3060	3130	3200
— 0,9860 ²	3000	3050	3110
— 0,7260 ²	3070	3100	3140
— 0,50 ²	2700	2800	2940
— 0,1540 ²	800	900	1000
— air (proportion théorique).	2110	2510	2900
— + 0,9860 ² + 7,89N ²	1470	1810	2250
$C^2H^2 + 2,50^2$	3310	3400	3450
— $2O^2$	3380	3420	3470
— $1,50^2$	3375	3450	3510
— $1O^2$	3250	3340	3410
— 0,50 ²	3000	3060	3110
— air (proportion théorique).	2320	2680	»

FLAMMES	TEMPÉRATURE DE LA COMBUSTION EN DEGRÉS K		
	sans pré- chauffage	avec pré- chauffage à 1 000° C	avec pré- chauffage à 2 000° C
$C^4H^{10} + 9,5O^2$	3 040	3 120	3 220
— + $6,5O^2$	3 180	3 250	3 300
— + $4,5O^2$	3 100	3 170	3 220
— + $2O^2$	2 000	2 140	2 300
— + air (proportion théorique) . .	2 200	2 630	2 900
$\frac{1}{2} C^2 + \frac{3}{2} O^2$	3 200	3 300	3 375
$\frac{1}{2} C^2 + 1 O^2$	3 300	3 400	3 480
$\frac{1}{2} C^2 + \frac{1}{2} O^2$	3 320	4 000	4 250
$\frac{1}{2} C^2 + \frac{1}{4} O^2$	1 900	2 500	3 000
C + air	2 150	2 600	»
Gaz à l'eau ¹ + air	2 200	2 450	»
Gaz pauvre ¹ + air	1 540	1 900	»
Gaz mixte + air :			
Gaz à l'eau Gaz pauvre			
75 % 25 %	2 080	2 380	»
50 % 50 %	1 970	2 300	»
75 % 75 %	1 810	2 170	»

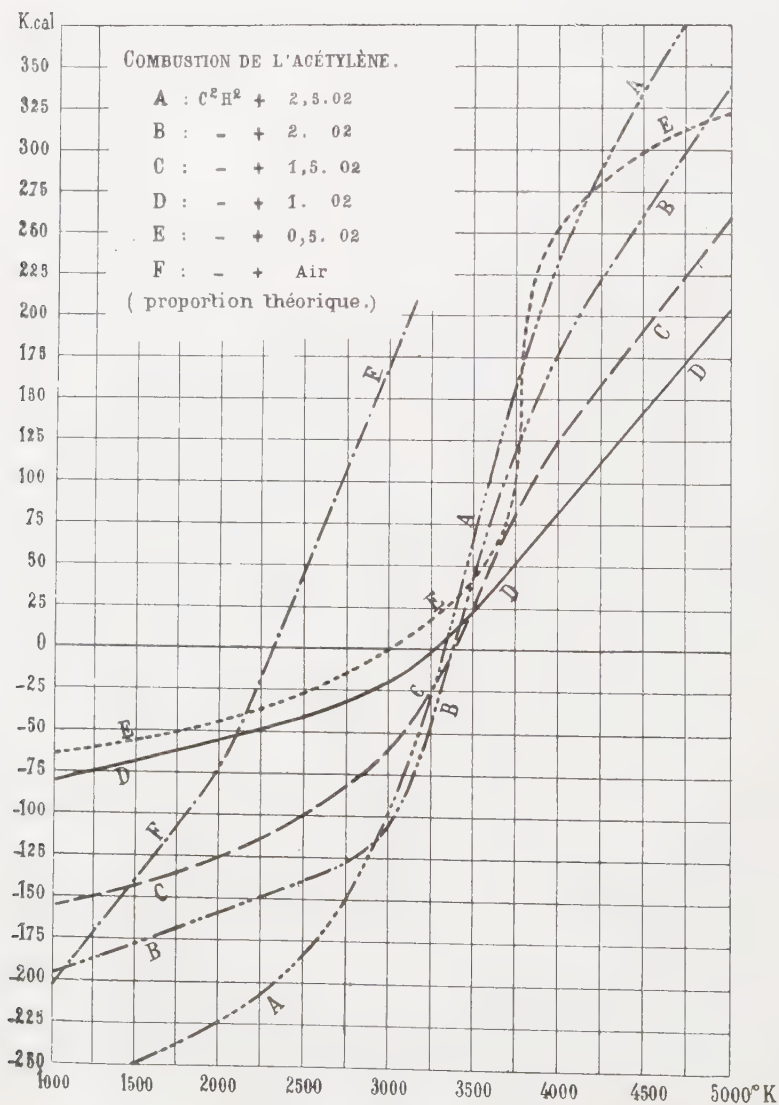
1. Voir la composition adoptée tableaux XLIV et suivant.

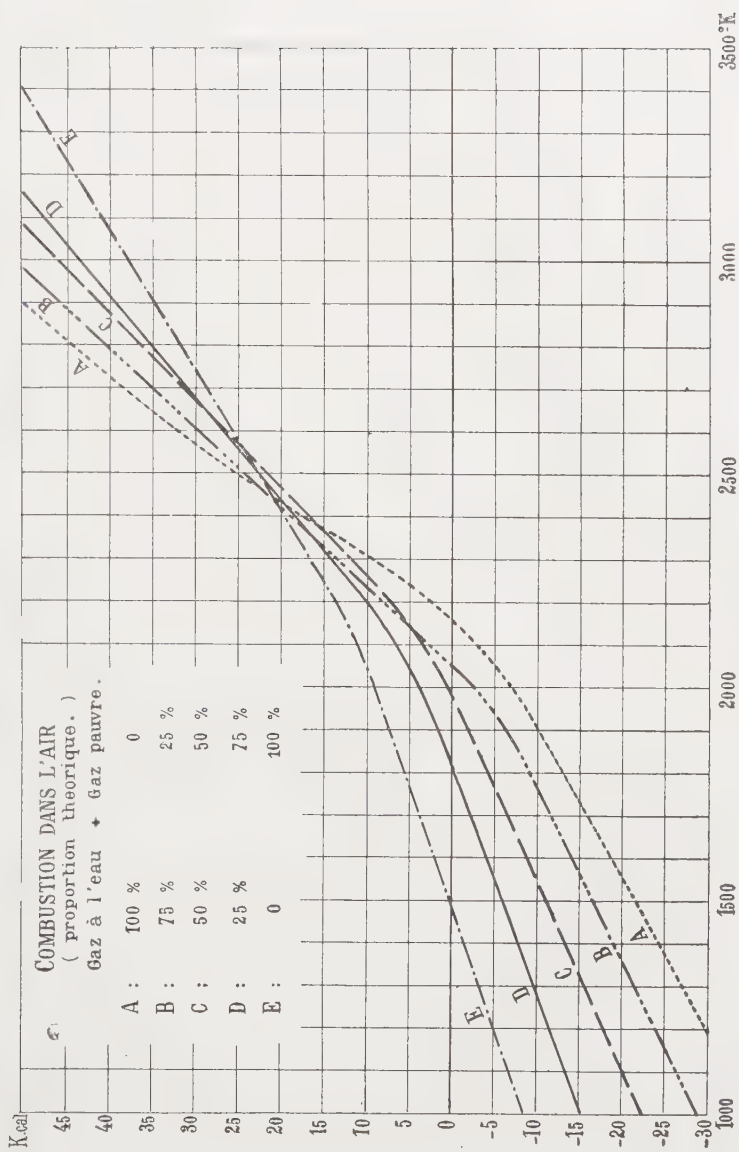
Remarque. — Sauf pour l'hydrogène et le carbone, pour les autres flammes le préchauffage est considéré pour l'oxygène ou l'air ; les gaz combustibles généralement ne supportent de préchauffages très élevés.



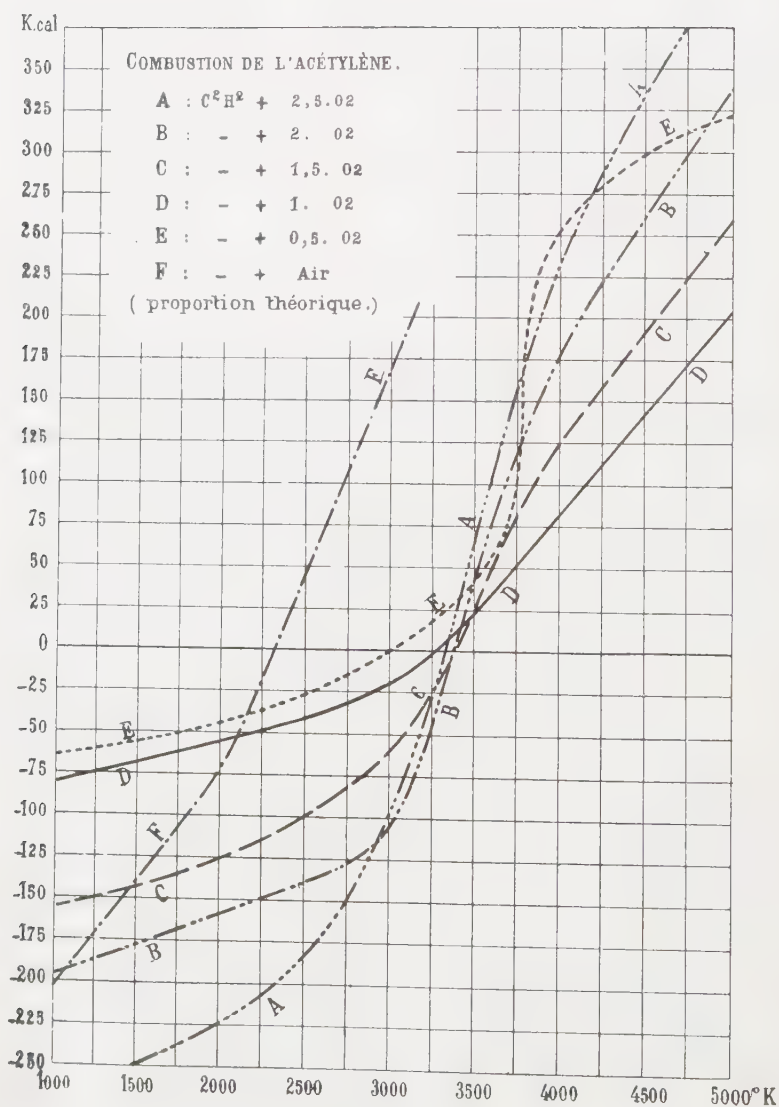


Graphique II.

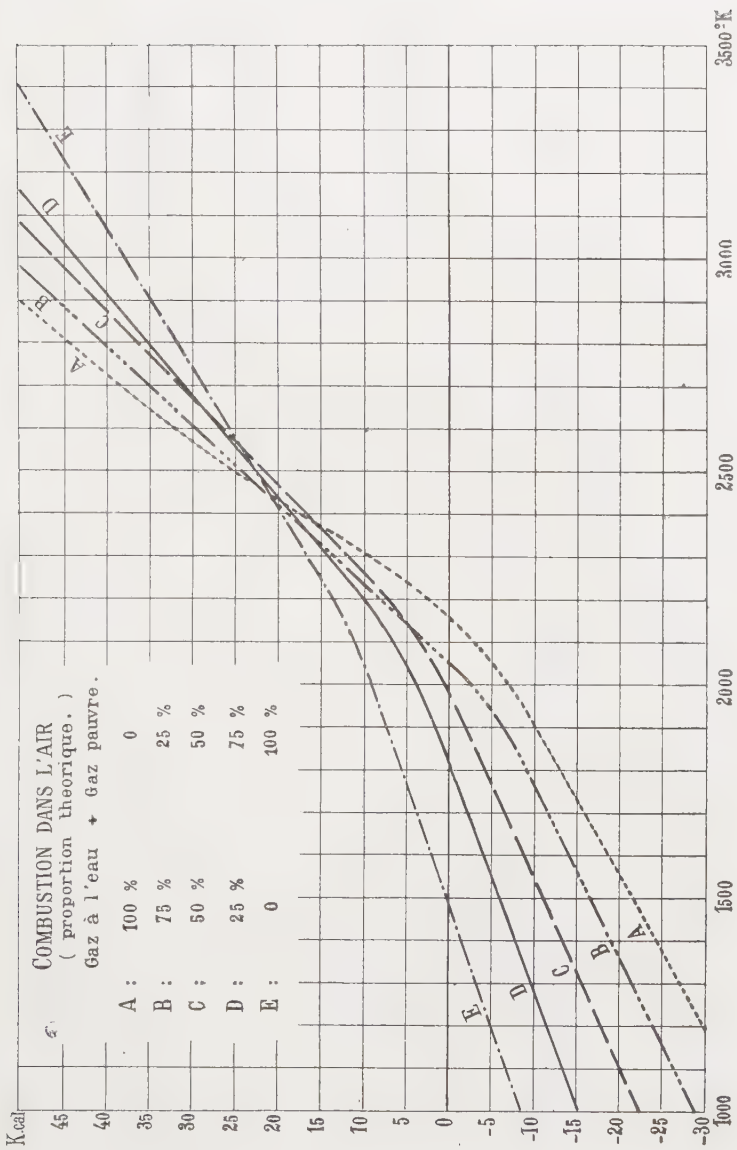




Graphique VI.



Graphique V.



Graphique VI.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES TEMPÉRATURES DES FLAMMES

MESURE OPTIQUE DIRECTE DE LA TEMPÉRATURE DES FLAMMES. — Considérons d'abord le cas d'une flamme éclairante, et supposons la loi de Kirchhoff valable pour cette flamme.

Pour mesurer sa température, on forme l'image d'un corps noir de température T sur cette flamme, et on pointe au pyromètre optique monochromatique l'image du corps noir vue à travers la flamme. On règle la température T de façon que l'introduction ou la suppression de la flamme ne détruise pas l'équilibre du pyromètre, la température ainsi déterminée sera la température vraie de la flamme. En effet, soit b_λ la brillance de la flamme, α_λ son facteur d'absorption, et T' sa température. La visée à travers la flamme fournit une brillance égale à la brillance propre de la flamme, augmentée de la brillance du corps noir transmise à travers la flamme, c'est-à-dire :

$$b_{\lambda T}^0(1 - \alpha_\lambda) + b_\lambda,$$

or, on a :

$$b_{\lambda} = b_{\lambda T}^0 \times \alpha_{\lambda};$$

la brillance observée est donc :

$$b_{\lambda T}^0 x_{\lambda} + b_T^0 (1 - \alpha_{\lambda}),$$

cette brillance sera la même que celle fournie directement par le corps noir, sans interposition de la flamme, si l'on a : $T = T'$.

Pratiquement au lieu de chercher par tâtonnements la température T il est plus commode de faire varier systématiquement la température du corps noir, et de tracer la courbe de montée en fonction de la variable considérée (le courant par exemple) une fois sans flamme, et une fois avec l'interposition de la flamme, le point de rencontre des deux courbes détermine la température cherchée.

CAS DES FLAMMES NON ÉCLAIRANTES. — La méthode précédente ne peut être appliquée pour les flammes dont l'émission est nulle dans le spectre visible, telle $\text{CO} + \text{O}$, $\text{H}^2 + \text{O}$, hydrocarbures + O . Pour ces flammes on emploie la méthode de Fery dite *méthode de renversement des raies*. En un point de la flamme on vaporise un sel (sodium par exemple) et on forme sur ce point l'image d'un corps noir, ou un corps qui rayonne comme un corps noir, le filament plat d'une lampe de tungstène par exemple. Au spectroscopie on voit le spectre continu du corps noir et la raie due au sel employé. Si le corps noir est plus chaud que la flamme on voit la raie sombre sur un fond brillant du spectre continu du corps noir, si au contraire la flamme est plus chaude, c'est la raie qui est brillante et le fond sombre ; on peut donc en

faisant varier la température du corps noir obtenir l'égalité d'éclat et par suite la disparition de la raie.

Par un raisonnement analogue au précédent on conclut que cette température correspond à la température effective de la flamme. La méthode présentant un contraste peut donner une très bonne approximation. L'étude plus détaillée de la question montre qu'on peut obtenir une approximation de 2° à $2\ 000^{\circ}$ K.

Dans le premier cas on mesure en somme un rayonnement moyen sur le trajet du faisceau, il faut donc éviter l'absorption. On peut opérer dans l'infrarouge en se servant des lentilles et prismes de fluorine.

Quand la température de la flamme n'est pas très élevée, on peut plonger un fil métallique dans la flamme considérée et voir au pyromètre sa température, quitte à corriger l'erreur introduite par le rayonnement propre du fil. Cette méthode n'est pas intéressante : d'une part les résultats ne sont pas exacts et d'autre part le domaine d'emploi est limité à cause de la fusion des métaux. Même remarque pour un couple plongé dans la flamme.

Il y a également la méthode d'absorption : on fait traverser l'enceinte où les gaz sont maintenus à une température donnée, par des radiations monochromatiques et par détermination du facteur de transmission on détermine la température de l'enceinte considérée.

Enfin, méthode par conductibilité, qui consiste dans l'introduction d'un sel, sodium par exemple, dans la flamme. La mesure de conductibilité permet la détermination du nombre des ions et par suite la fraction de dissociation. On détermine alors avec la fraction de dissociation très facilement la température de la flamme.

Ces deux dernières méthodes sortant du cadre des expériences que nous nous sommes tracé nous n'entrerons pas dans le détail des considérations théoriques et techniques que leur emploi implique.

REMARQUE. — Dans les mesures par la méthode de renversement des raies, on emploie généralement la raie jaune de sodium, et les pyromètres monochromatiques dont on dispose généralement sont souvent munis d'un écran rouge; il faut tenir compte de la correction due à la différence de longueur d'onde.

On a en appelant S la température de brillance, T la température vraie et ε le pouvoir émissif du corps rayonnant :

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{c_2} \operatorname{colg}_e \varepsilon,$$

pour un longueur d'onde λ' on aura

$$\frac{1}{S'} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda'}{c_2} \operatorname{colg}_e \varepsilon,$$

$$\Delta S = S^2 \frac{\Delta \lambda}{c_2} \operatorname{colg}_e \varepsilon.$$

En prenant par exemple une bande de tungstène dont le pouvoir émissif ε est 0,37, et en prenant $\lambda = 0,656\mu$ souvent employé pour les verres monochromatiques des pyromètres), et $\lambda' = 0,589\mu$ on trouve une correction qui est de 19 degrés pour une température de brillance mesurée de 2 000° K.

Il faut également tenir compte de la correction due à l'absorption ou réflexion des prismes ou lentilles mises sur le trajet des faisceaux.

SYSTÈME DE RÉDUCTION. — Nous avons vu au paragraphe précédent que, pour la mesure de la température de la flamme, il faudrait régler à volonté l'intensité de la source de comparaison.

Quand la source est une lampe électrique, on agit sur la brillance en faisant varier le courant au moyen d'un rhéostat mis dans le circuit électrique. Mais quand on emploie des sources à brillance fixe telles que le soleil, l'arc électrique, etc., il faut pouvoir réduire leur intensité afin de les utiliser pour les mesures. Cette opération se fait par les systèmes dits « systèmes de réduction ». Nous renverrons pour l'exposé détaillé de la question qui est en quelque sorte la base de l'extrapolation de la mesure de la température par les procédés optiques au Traité de Pyrométrie (A. 9, page 158 et suivante). Nous citerons seulement deux systèmes des plus employés. Dans nos mesures, nous utiliserons le second système.

SECTEUR TOURNANT. — C'est un disque circulaire tournant autour de son axe et dans lequel on a ménagé une ou plusieurs ouvertures symétriques.

Si l'on désigne par α l'angle total d'ouverture des diverses fentes (α exprimé en radians), le facteur de transmission d'un tel secteur a pour valeur :

$$\tau = \frac{\alpha}{2\pi}.$$

L'emploi du secteur tournant pour les mesures photométriques visuelles repose sur une loi énoncée par Talbot puis par Helmholtz : « Si un point de la rétine est impressionné par une lumière qui subit des variations

périodiques et régulières et si la durée de la période est suffisamment courte, il se produit une impression continue, identique à celle qui se produirait si la lumière émise pendant chaque période était distribuée d'une manière uniforme dans toute la durée de la période. »

Pour que cette loi soit valable il faut choisir convenablement la période et le rapport de la surface des parties creuses aux parties pleines. Si, par exemple, les creux sont égaux aux pleins $\left(\tau = \frac{1}{2}\right)$, le nombre de périodes par seconde doit être supérieur à 30, il doit être de 60 à 80 dans le cas d'un secteur formé de deux ouvertures d'environ 1° $\left(\tau = \frac{1}{180}\right)$.

VERRES ABSORBANTS « NEUTRES ». — On a réalisé des verres neutres absorbants dont les facteurs de transmission sont très soigneusement étudiés. En interposant un tel verre entre la source et l'appareil de mesure, on réduit l'intensité dans un rapport qui est proportionnel à l'épaisseur du verre employé. Dans les mesures telles que les nôtres ou dans les pyromètres où le courant de la lampe-tare est maintenu fixe, on emploie un verre de ce genre fabriqué en forme de coin (collé sur une lame de verre transparent également en forme de coin de façon à assurer le parallélisme des deux faces extérieures). Le coin est fixé sur un support à crémaillère de pas très petit. On peut, en montant ou descendant le coin, interposer des épaisseurs différentes de couche absorbante entre la source et l'appareil de mesure et réduire ainsi d'une façon continue l'intensité mesurée de la source dans un rapport voulu.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES TEMPÉRATURES DES FLAMMES

Nous avons mesuré, par la méthode de renversement des raies, la température des flammes les plus importantes.

Les résultats coïncident d'une façon générale à nos calculs théoriques. Comme source de comparaison, nous avons employé un arc aux électrodes de charbon dont l'intensité était réduite par un coin pyrométrique. La coloration de la flamme a été obtenue par le sel de sodium (Dans le cas des chalumeaux nous avons coloré la flamme en l'effleurant par une tige de verre).

Nous donnerons ici les résultats de nos mesures ainsi que celles faites par d'autres auteurs dont nous avons eu connaissance.

BEC BUNSEN. — M. le P^r Ribaud a mesuré antérieurement la température de cette flamme (A. 7), il constate le chiffre de 1840° C. Nous avons trouvé également la même valeur, en accord avec notre valeur théorique de 2110° K, soit 1837° C.

CHALUMEAU OXY-ACÉTYLÉNIQUE. — Henning et Tingwalt (A. 5) donnent les valeurs de 3310° K, 3335° K et 3375° K suivant les différentes proportions de l'oxygène. Nous avons trouvé la valeur de 3370° K pour le régime normal. Les résultats sont en accord avec nos valeurs théoriques de 3310, 3375, 3380° K correspondant à des

volumes d'oxygène respectivement égaux à 2, 5, 2 et 1,5 pour un volume de C^2H^2 .

CHALUMEAU OXY-GAZ. — Nous avons trouvé la valeur $2\,740^{\circ}C$, soit $3\,010^{\circ}K$; nos valeurs théoriques sont suivant la proportion de l'oxygène et du gaz 3 000 ; 3 060 et $3\,070^{\circ}K$.

BEC BUNSEN A BUTANE. — Nous avons trouvé la valeur de $1\,850^{\circ}C$, soit $2\,120^{\circ}K$. Cette valeur ne coïncide pas exactement avec notre valeur de $2\,200^{\circ}K$, calculée pour la combustion de ce gaz dans l'air avec la proportion théorique. La différence provient certainement du fait que le butane nécessite un très grand volume d'air et la température mesurée ne correspond pas à la combustion complète.

CHALUMEAU OXY-BUTANE. — Nous n'avons pas trouvé chez les fabricants de chalumeaux préparés pour l'emploi du butane. La difficulté de réalisation a résidé dans les faits suivants : pour la combustion complète d'un volume donné du butane il faut 6,5 volumes d'oxygène, d'où la nécessité de se servir d'un injecteur très petit ; le butane se liquéfie d'autre part très rapidement, si on prend des injecteurs très petits, le gaz liquéfié bouche le trou de l'injecteur. Nous étions donc amené à réaliser au laboratoire un chalumeau à butane. A cet effet nous nous sommes servi d'un chalumeau oxy-gaz. Nous avons ajouté sur le trajet du butane, quelques centimètres avant le chalumeau, un injecteur de 0 mm. 2 de diamètre. Par mesure de précaution nous avons prévu avec une résistance chauffante, le chauffage électrique des parois

du chalumeau pour éviter la liquéfaction ; mais cette précaution a paru inutile, le chalumeau marche très régulièrement, la marge de réglage de l'oxygène est seulement très limitée à cause du faible débit du butane. Mais avec un réglage normal, le chalumeau fonctionne très bien et reste stable aussi longtemps qu'on le désire. La mesure de température nous a donné la valeur de $2\,900^{\circ}\text{C}$, soit $3\,170^{\circ}\text{K}$. Notre valeur calculée pour la proportion théorique est de $3\,180^{\circ}\text{K}$.

CONCLUSION.

En procédant au calcul de la température d'une flamme, on peut se placer à deux points de vue : tantôt on a en vue une détermination destinée aux usages industriels ; généralement les conditions de marche du tour ou foyer, la nature du combustible, l'excès ou manque d'air, etc. introduisent tant de causes d'erreur qu'il est superflu de vouloir faire un calcul très précis ; on se contente alors d'une méthode moins précise mais donnant un résultat plus rapide. Dans d'autres cas on désire obtenir une détermination très précise aux fins scientifiques ou des traitements industriels pour lesquels une température bien déterminée est nécessaire. C'est ce dernier cas qui est le but de notre travail sur la détermination des températures des flammes. Nos calculs basés sur des données spectroscopiques offrent le maximum de certitude, et mettent en valeur la coïncidence des résultats des calculs avec des déterminations expérimentales. Notre méthode ne fait à priori aucune hypothèse sur la nature des gaz après la combustion ; c'est

la marche des opérations qui nous conduit à connaître leur nature et leur valeur numérique. Nos diagrammes résolvent le problème de la détermination directe de la température de combustion avec ou sans préchauffage, aussi bien pour les flammes à constituant atomique, comme le chalumeau à l'hydrogène atomique, que pour le cas des chalumeaux et flammes à constituants moléculaires.

L'emploi de ces diagrammes est extrêmement simple ; en effet, ces diagrammes donnent par simple lecture la température de la combustion sans préchauffage ; ils révèlent aussi la proportion de combustible et comburant susceptible de donner la température maxima. Enfin, pour obtenir la température correspondante de la flamme, compte tenu du préchauffage, il suffira de calculer le nombre de calories apportées par le préchauffage et lire ensuite sur le diagramme la température correspondante.

Les compositions du mélange gazeux données dans les tableaux XVIII à XLVIII permettent le tracé des courbes qui donnent la composition des produits d'une combustion donnée à toutes les températures voulues. Ces chiffres rendent également très faciles les calculs en vue d'autres déterminations ; par simple interpolation de ces chiffres on peut, sans grande peine, résoudre le système d'équations qui donne la composition du mélange considéré à telle ou telle température. Ayant ces valeurs, le reste des calculs est extrêmement facile et rapide.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE V

ETUDE DE LA VAPORISATION DU CARBONE

RÉALISATION D'UNE SOURCE DE BRILLANCE ÉLEVÉE

On a souvent besoin au laboratoire d'une source de brillance élevée qui puisse servir de point de repère. Nous en avons vu un exemple dans la mesure de la température des flammes (chapitre iv). Or, les sources ordinaires comme les bandes ou filaments du tungstène ne peuvent supporter une température supérieure à $2\,500^{\circ}$ K tandis que la température des flammes des chalumeaux oxy-acétylénique ou oxy-butane, par exemple, dépasse $3\,000^{\circ}$ K.

Afin de compléter notre étude sur la détermination des températures des flammes il fallait voir de plus près la question de la réalisation d'une source de brillance

très élevée. Il est vrai que le soleil dont la température de brillance vers le milieu du spectre visible est de 6500° K, résout la question, mais on ne peut pas laisser les expériences à la merci des conditions atmosphériques.

La difficulté de la question de la réalisation d'une source de grande brillance réside dans le fait qu'on ne dispose pas de corps qui puisse résister à toutes les températures. Le seul corps à notre disposition qui résiste le mieux aux températures élevées est le graphite. Nous avons entrepris une série d'études expérimentales sur le graphite, en le chauffant de diverses manières : arc électrique, chauffage par un courant électrique, et chauffage dans un four à induction.

Dès que l'on veut dépasser 3800° K la question de vaporisation du carbone intervient et l'étude des phénomènes, de sublimation selon plusieurs auteurs et de fusion suivant d'autres, s'impose.

Nous allons décrire d'abord la marche de nos expériences ; nous résumerons aussi les expériences antérieures qui ont été faites dans les deux premiers cas (Arc électrique et chauffage par résistance) ; nous essayerons en nous basant sur nos expériences dans le four à induction de tirer la conclusion qui s'impose.

MESURE DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES. — Avant la description de nos expériences il est nécessaire de rappeler brièvement la méthode générale de la mesure des températures très élevées et de décrire plus particulièrement l'instrument dont nous nous sommes servi dans toutes nos mesures.

D'une façon générale une fois qu'on dépasse 1300 à 1400° le seul moyen de faire une mesure précise de la

température est le procédé optique¹. Le principe consiste à déterminer le rapport de brillance du corps dont on veut mesurer la température, avec celle d'un corps noir étalon, de température connue (pour une longueur d'onde bien déterminée).

L'instrument qui se prête le mieux à cette détermination est le pyromètre optique monochromatique. Pour l'étude détaillée nous renverrons au traité de pyrométrie (A. 9), nous décrirons seulement le pyromètre dont nous nous sommes servi dans nos mesures. C'est un micro-pyromètre Ribaud à coin absorbant.

En principe c'est un pyromètre à filament disparaissant dans lequel le courant du filament-tare est maintenu constant. On réduit au moyen d'un coin absorbant l'intensité de source dont on mesure la température. La lampe-tare constitue une des branches d'un pont de Wheatstone, deux autres résistances sont fixes et la quatrième réglable à volonté, permet de maintenir toujours le courant de la lampe constant. Un petit galvanoscope mis sur le pont permet de constater avec une

1. D'après la convention admise à la 7^e conférence internationale de poids et mesures réunie à Paris en 1927, l'échelle de température au point de vue instrument et formule d'interpolation se divise comme suit :

a) de — 190° C à 0° C le thermomètre à résistance de platine avec la formule d'interpolation :

$$R_t = R_0[1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3].$$

b) de 0° C à 600° encore le thermomètre à résistance de platine avec la formule :

$$R_t = R_0(1 + At + Bt^2).$$

c) de 600° C à 1 063° C (point de fusion de l'or) le thermo-couple platine-platine rhodié, avec la formule $e = a + bt + ct^2$ les constantes sont déterminées par les points fixes adoptés par la dite convention (voir G. Ribaud, mesure des températures A. 10).

d) au delà de 1 063° C méthode optique.

grande précision les légères variations de courant qui rompent l'équilibre du pont. Ce dispositif de lampe montée sur le pont a d'une part le grand avantage de définir le courant du filament-tare avec une grande précision sans avoir recours à des montages potentiométriques, d'autre part en cas de défection de la lampe-tare on peut la remplacer sans avoir besoin de modifier la graduation de l'appareil. Il suffit, en modifiant les résistances du pont, de reproduire avec la nouvelle lampe la brillance repère qui a servi dans l'étalonnage de l'appareil.

Le coin absorbant permet de faire des mesures avec des sources, si chaudes qu'elles soient; il suffit de choisir convenablement l'épaisseur de verre neutre. Enfin l'extrapolation et la graduation sont très faciles. En effet soit R_T la brillance à la température T et R_{T_0} celle à la température T_0 , la loi de Wien donne :

$$R_T = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

$$R_{T_0} = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T_0}}$$

nous supposons les deux longueurs d'onde identiques ; dans nos mesures il suffit de choisir un bon verre mono-chromatique, rouge de préférence¹. Ceci étant, en faisant le rapport des deux relations ci-dessus et passant aux logarithmes on a :

$$\log \left(\frac{R_T}{R_{T_0}} \right) = \log \tau = \frac{C_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

1. Voir pour le choix de verres colorés et précautions à prendre : G. Ribaud, *Traité de Pyrométrie* ; page 212 et suivantes (A 9).

ou encore :

$$\frac{I}{T} = A - B.u.$$

On voit ainsi que l'inverse de la température absolue (dans la limite de valabilité de la loi de Wien) varie linéairement en fonction du rapport des intensités mesurées, rapport qui est proportionnel au rapport des épaisseurs de verre neutre traversées par les faisceaux ou, ce qui revient au même, à la distance de cette région à la base du coin. Nous pouvons donc lire directement la température en graduant convenablement le déplacement de notre coin.

Pour étalonner notre pyromètre nous avons comparé ses indications avec celles du pyromètre de précision du Laboratoire des Hautes Températures, en faisant des pointés sur un filament plat d'une lampe de tungstène.

Les différents points obtenus s'alignaient très bien sur une droite. Ayant obtenu cette droite qui donne la température calculée à partir de la loi de Wien, il est très facile de voir la correction qu'il faut faire pour les régions où cette loi n'est pas valable.

Désignons par T_p et T_w les températures données respectivement par la loi de Planck et celle de Wien.

Pour une source donnée on a d'après :

$$\text{la loi de Planck} \quad R_{T_p} = c_1 \lambda^{-5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_p}} - 1},$$

$$\text{la loi de Wien} \quad R_{T_w} = c_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T_w}}.$$

En égalant les deux relations on obtient :

$$e^{\frac{c_2}{T_w}} = e^{\frac{c_2}{T_p}} - 1,$$

expression qui permet de déduire T_p de T_w .

Dans cette égalité l'exposant du premier membre doit être plus petit que celui du second, ce qui revient à dire que T_w est trop élevée, autrement dit il faut faire subir à la température calculée à partir de la formule de Wien une correction soustractive.

Voici le tableau de correction calculé d'après la relation ci-dessus et qui nous a servi pour tracer la courbe qui donne l'inverse de la température exacte en fonction des divisions de l'appareil (distance de la région du coin employé à la base).

TABEAU LI

CORRECTIONS A EFFECTUER AUX TEMPÉRATURES CALCULÉES
AU MOYEN DE LA LOI DE WIEN POUR OBTENIR CELLES QUI
RÉSULTERAIENT DE LA FORMULE DE PLANCK.

TEMPÉRATURES T EN DEGRÉS K	CORRECTION $T_p - T_w$ (DEGRÉS)	TEMPÉRATURES T EN DEGRÉS K	CORRECTION $T_p - T_w$ (DEGRÉS)
2000	-0,01	4500	-8,5
2500	-0,05	5000	-15,5
3000	-0,3	6000	-47,0
3500	-1,5	10000	-484,0
3000	-4,5	20000	-4385,0

A. — ARC ÉLECTRIQUE SOUS PRESSION.

DESCRIPTION DES APPAREILS ET MONTAGE. — Les appareils employés dans notre montage consistent en :

a) *Enceinte de pression.* — C'est un tube cylindrique fermé à un bout, de diamètre intérieur de 25 centimètres et de diamètre extérieur 25 cm. 7. Une plaque métallique d'épaisseur 3 centimètres serrée par 12 boulons ferme l'enceinte. L'étanchéité est assurée par une rondelle de clingerite interposée entre la plaque et les bords du cylindre. Six ouvertures sont prévues pour : l'arrivée du gaz, le manomètre, l'aménagement de deux électrodes isolées pour le courant de l'arc, l'aménagement des fils conducteurs de courant pour les moteurs et la lampe, la fenêtre de visée, cette dernière est constituée par une plaque de verre de 8 millimètres d'épaisseur et de 20 millimètres de diamètre utile, fixée dans un boulon, qui se visse sur le cylindre. Le tube est préparé par les soins des ateliers de l'école de soudure autogène et est prévu pour supporter 50 atmosphères.

b) *Lampe et ses accessoires.* — La longueur de l'arc influant énormément, suivant chaque régime de courant, sur la stabilité de l'arc, il faut pouvoir à volonté établir de l'extérieur, une distance convenable entre les deux

électrodes. Nous avons réalisé un système de commande électrique composé de deux parties :

1° Deux moteurs ERA de $\frac{1}{25}$ HP, 110 volts et 0,7 ampères, démultiplié à 7 tours par minute, au moyen des engrenages et une vis sans fin assurent le mouvement de translation des deux charbons. Les charbons sont placés tous les deux horizontalement, faisant entre eux un angle de 100°.

2° Un système qui assure le mouvement de rotation du charbon positif. Il consiste en une électrode de fer commandée par une bobine de 1200 ampères-tours. Quand l'électrode est attirée, elle entraîne au moyen d'un crochet une petite roue dentée sur l'axe de laquelle est fixé le charbon positif. Quand on coupe le courant l'électrode tombe par son poids et le crochet vient de nouveau se placer contre une autre dent. On peut ainsi à l'aide d'un interrupteur tourner le charbon de l'angle voulu. Tout ce système est monté sur un petit chariot traversé par une vis sans fin qui commandée par le moteur avance ou recule le système et par suite le charbon. Le mouvement de rotation du charbon positif est indispensable. Car le cratère se forme de côté en face du charbon négatif, si on ne tourne pas le charbon positif après quelques instants de marche il se creuse. Le cratère se forme souvent à l'intérieur de ce creux dont les bords le cachent ce qui rend fausses les mesures. Il faut donc pouvoir user le charbon régulièrement, donc le tourner de façon à avoir successivement tous les côtés devant le charbon négatif.

La question délicate est l'amenée du courant au charbon positif.

Étant donné les grandes intensités et la température élevée de l'enceinte on ne pouvait songer à un contact par frottement. D'autre part on était limité par la petite place disponible et il fallait aussi éviter les étincelles. Nous avons été conduits à séparer les mouvements de rotation et translation. Une marge de quelques tours est suffisante pendant l'usure de trois à quatre centimètres de charbon pour assurer la régularité de l'usure voulue. Un fil très souple qui peut se dérouler et s'enrouler sur une petite poulie placée en arrière sur l'axe de la roue dentée amène le courant d'un point isolé du chariot au charbon positif. Un second fil souple isolé amène le courant venant de l'extérieur au point isolé ci-dessus. Ce fil est maintenu de telle façon qu'il ne gêne pas le mouvement de translation du chariot. L'isolement de chaque partie du système soit avec les autres parties soit avec la masse est obtenu en intercalant entre les deux parties considérées une plaquette de fibrociment.

Dans le même ordre d'idées une seconde difficulté à surmonter était l'introduction, dans l'enceinte sous pression, outre le courant de l'arc dont nous avons parlé plus haut, plusieurs autres fils isolés pour alimenter notre montage électrique. En effet, nos deux moteurs devant marcher dans deux sens nécessitent chacun six fils, il en faut deux pour la bobine, et enfin deux fils pour alimenter une petite ampoule qui nous permet de voir à travers la fenêtre de visée l'état des charbons, leur distance, etc.

Il faut donc introduire ces 16 fils, assurer leur iso-

lement en même temps que l'étanchéité, et ceci dans une enceinte sous pression qui s'échauffe.

Voici comment nous avons résolu le problème : un tube T de longueur 10 centimètres, de diamètre intérieur 17 millimètres (de quelques millimètres supérieur à l'épaisseur de 16 fils mis les uns à côté des autres) est soudé à l'un des orifices de l'enceinte. Dans un petit cylindre de 1 centimètre d'épaisseur et 16 millimètres de diamètre d'une matière isolante (fibre rouge), nous avons percé 16 trous disposés sur des cercles concentriques. Les fils dénudés sur une longueur de 3 millimètres traversent chacun un de ces trous, la partie dénudée étant à l'intérieur de ces petits canaux. On a fait passer les fils à travers le tube T de sorte que le petit cylindre isolant se place vers le milieu du tube T. Un petit tube traversé par les fils et qui les serre très fortement est placé à l'extrémité intérieure du tube T, et par un épaulement ménagé dans le tube T, il empêche que la pression intérieure déplace en bloc les fils. Ceci fait on a coulé par l'extrémité extérieure de T du golaz fondu dans le tube et puis on a introduit un second petit tube métallique également traversé par les fils au moyen duquel on a forcé le golaz à pénétrer très profondément dans tous les espaces libres et particulièrement dans les petits canaux de notre cylindre isolant autour des parties dénudées des fils. On a ainsi établi un contact intime entre les fils et la masse isolante de golaz qui remplissait le tube. Cette précaution était indispensable, pour maintenir tout le système étanche, car autrement à travers l'espace entre les fils métalliques et les couches de soie ou de caoutchouc qui les entourent le gaz sortirait et on ne pourrait avoir une pression fixe. Enfin un boulon

vissé sur le tube T empêche le dernier petit tube ci-dessus rappelé de sortir. Nous avons fixé le tube T le plus loin possible de l'arc et tout le système étant à l'extérieur de l'enceinte nous n'avons pas été gênés par l'échauffement et le ramollissement du golaz. Jusqu'à la pression de trente atmosphères où nous avons poussé nos expériences, l'étanchéité était parfaite et le système a résisté très bien, nous croyons qu'il peut supporter des pressions encore plus élevées.

Les fils ainsi introduits se terminent sur deux raccords à prise mâle et femelle dont les conjugués portent les fils qui viennent des différentes parties de l'appareil. On peut ainsi en disjoignant le raccord faire sortir la lampe sans déranger les fils introduits dans l'enceinte. Les extrémités extérieures des fils viennent à travers les interrupteurs et les inverseurs se terminer aux sources de courant.

Nous avons calorifugé les moteurs contre la chaleur dégagée par l'arc au moyen de couvercles faits avec des cartons d'amianté. Quant à la chaleur développée dans le moteur même, par suite de l'effet joule, comme les moteurs ne marchent que dans des intervalles très courts ceci n'est pas très gênant et nos moteurs ont très bien résisté sans aucune défaillance.

Tout le système est monté sur une plaque métallique qui s'appuyant sur les parois du grand tube maintient le charbon positif en face de la fenêtre de visée. Enfin à l'extérieur tout autour du grand tube nous avons enroulé environ 50 mètres de tube de plomb qui établissent une circulation d'eau permanente et sert à refroidir tout le système.

Les figures ci-après montrent l'ensemble de la lampe et le montage extérieur.

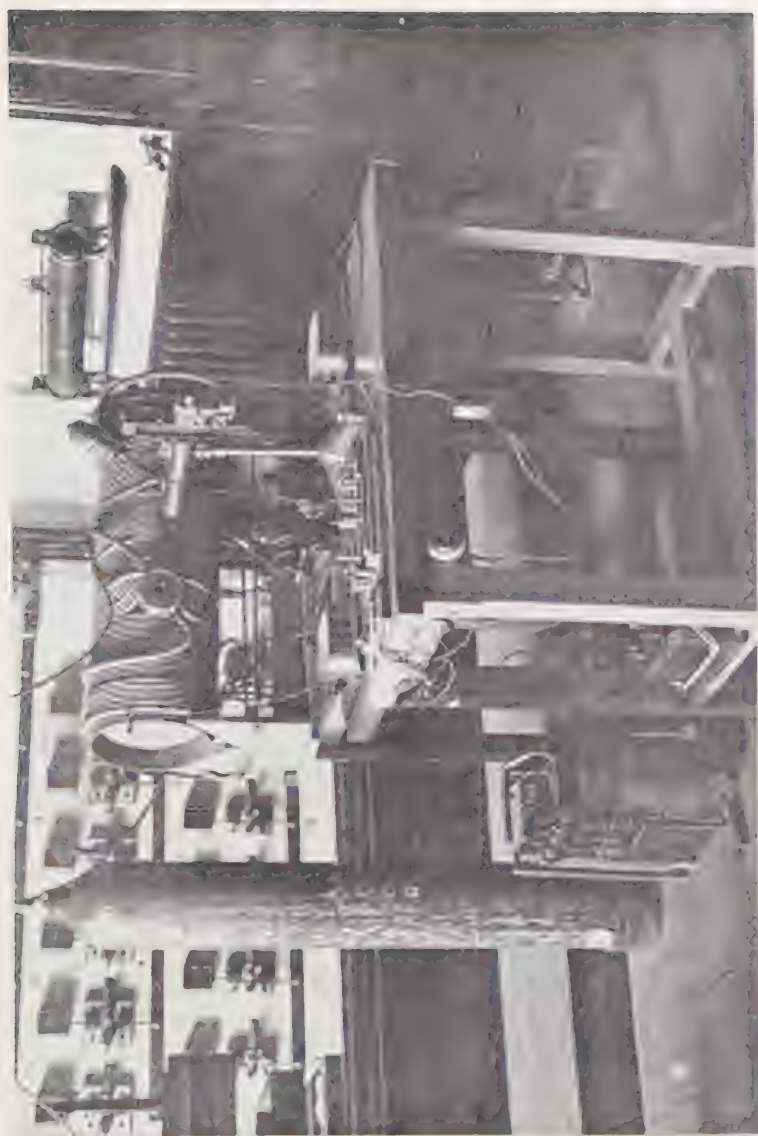


Fig. 2. — Montage d'ensemble de l'arc sous pression.

Stabilité de l'arc. — D'une façon générale la stabilité de l'arc diminue quand la pression augmente, pour l'améliorer nous avons constaté comme le montre la théorie qu'il faut :

1° Choisir convenablement la nature des charbons ;



Fig. 3. — Lampe à arc à commande électrique.

2° Se servir de voltages de plus en plus élevés et consommer l'excédent d'énergie dans les résistances mises dans le circuit.

3° Mettre dans le circuit une très grande self.

Nous avons essayé différentes sortes de charbons. Le charbon graphitisé et le charbon homogène pur donnent une température relativement plus élevée mais sous pression on ne peut pas obtenir avec eux la stabilité voulue. Le cratère se promène et on ne peut pas faire de pointé convenable. Les charbons à mèche donnent un arc beaucoup plus stable. Dans nos mesures actuelles nous avons adopté provisoirement le charbon de la

Compagnie Lorraine des charbons de diamètre + 8, — 6 ou + 7, — 5.

Le voltage extérieur que nous avons employé était de 360 volts continu, le voltage aux bornes de l'arc 50 à 70 volts. Enfin nous avons essayé des densités de courant variant de 10 à 30 ampères, la densité d'environ 15 ampères convenait le mieux avec les charbons employés.

Tous les charbons que nous avons employés étaient des charbons ordinaires préparés pour des usages courants à l'air libre. Nous pensons qu'en étudiant une composition de charbon spéciale et en se servant de voltages plus élevés on pourrait atteindre, avec un arc stable et reproductible des températures plus élevées, atteignant au moins 6000 degrés.

Des pointés rapides faits à des pressions de l'ordre de 25 à 30 atmosphères par nous-même ainsi que d'autres effectués à 25 atmosphères par Lummer ont permis de constater la possibilité de la production des températures de cet ordre.

Remarque. — La nature du gaz n'influe pas sur la température ou la stabilité de l'arc. Nous avons au début employé le gaz d'éclairage. Mais on s'est aperçu que par suite de la décomposition des constituants du gaz, il y avait au bout des charbons un dépôt considérable de carbone qui cachait le cratère. Nous avons donc employé de l'azote qui nous a donné satisfaction.

Résultats des mesures. — Le tableau que nous reproduisons ici donne à chaque pression la moyenne de plusieurs mesures faites au cours de nos expériences.

Nous le donnons à titre d'indication. Mais il est bien entendu que notre but était de réaliser une source de grande brillance dont l'intensité demeure constante et mesurable pendant la durée d'une expérience, et non un étalon de la température de l'arc en fonction de la pression. Il faut prendre garde que très souvent on ne vise pas le vrai cratère et par suite il peut s'introduire des erreurs. Il faut donc contrôler à chaque essai la température du cratère dont on se sert comme source de comparaison.

TABLEAU LII

TEMPÉRATURE DE L'ARC SOUS PRESSION.

TEMPÉRATURE DE BRILLANCE en degrés K	PRESSIONS EN KILOGRAMMES	TEMPÉRATURE DE BRILLANCE en degrés K	PRESSIONS EN KILOGRAMMES
3770	1	4450	8,0
3840	2,1	4520	9,0
3900	3,15	4650	10,2
4010	4,0	4820	14,1
4200	5,1	5000	15,0
4310	6,1	5400	20,0
4390	7,29		

Dans nos essais sur l'arc sous pression, que nous venons de décrire, nous avons en vue la réalisation d'une source dont la brillance peut être maintenue fixe et mesurable pendant la durée d'une expérience.

Ainsi nous avons borné nos essais aux pressions de l'ordre de 10 à 15 atmosphères pour lesquelles on pouvait avoir un arc relativement stable et dont la température correspondante de l'ordre de 5000° K est largement suffisante pour les besoins courants des laboratoires.

En ce qui concerne l'étude de l'arc proprement dite et l'étude des phénomènes de sublimation du carbone par la méthode de l'arc sous pression nous ne pouvons mieux faire que de renvoyer aux travaux de Lummer (E, 1) et de Kohn et de Guckel (E, 3). Ces derniers ont fait une étude très soignée en opérant dans divers gaz : air, argon, CO², etc., et dans l'intervalle de 0,06 à 5 atmosphères.

Ils ont vérifié entre 0,8 et 5 atmosphères la concordance des températures observées et celles déduites en partant de l'hypothèse de sublimation et considérant la courbe de la pression de vapeur comme celle de la température du cratère positif en fonction de la pression.

La fonction $\log p = F\left(\frac{1}{T}\right)$ est bien une droite.

Dans ce domaine nous n'avons rien à ajouter. Nous remarquons seulement que les valeurs numériques des températures données par ces auteurs diffèrent de résultats de nos mesures. Ceci provient du fait que ces auteurs admettent comme point de départ de leurs mesures la brillance du cratère de l'arc sous la pression atmosphérique, à laquelle ils attribuent la valeur de 4200° K admise par Lummer. Or les mesures actuelles donnent des valeurs comprises entre 3750° K et 3800° K (notre valeur est de 3770).

Kohn et Guckel déterminent au moyen de la pente de la droite précitée la chaleur de sublimation du carbone,

ils essaient également de la calculer théoriquement, mais à cette époque ils ne disposaient pas de données spectroscopiques suffisantes.

Ayant actuellement des données plus étendues nous traiterons, par la suite, la question par la mécanique statistique quantique. Remarquons également qu'il y a une certaine divergence entre les résultats des expériences de Kohn et Guckel pour les basses pressions et celles relatives aux pressions supérieures à la pression atmosphérique. Dans ce domaine les points ne s'alignent pas sur la droite précitée. Les auteurs attribuent ceci à l'erreur introduite dans la détermination des températures du fait du changement de pouvoir émissif du carbone dans cet intervalle de la pression ; ils ne considèrent pas toutefois cet argument comme définitif.

B. — CHAUFFAGE DU CARBONE PAR RÉSISTANCE.

Nous avons songé à chauffer dans l'atmosphère inerte des tiges de carbone ou de graphite en nous servant de leur résistance électrique, à les porter ainsi à la température de sublimation et à retarder la sublimation, comme dans le cas de l'arc, par la pression, ce procédé nous aurait permis de réaliser une source de grande brillance. A cet effet nous avons préparé une bombe cylindrique munie de fenêtres de visée et de deux couvercles dont l'un était électriquement isolé de la masse. Dans ces couvercles on avait prévu deux cavités cylindriques pour emplacement de la tige, autour de ces ca-

vités une circulation d'eau pour refroidir les deux bouts de l'électrode ; la tige de graphite était amalgamée aux deux bouts et soudée à l'étain, au couvercle supérieur. Pour éviter la rupture à cause des efforts mécaniques on laissait le bout inférieur de la tige libre, dans la cavité du couvercle inférieur, le contact électrique de ce bout se faisait par un bain de mercure (pour les tiges très minces où il n'y avait pas danger d'évaporation) ou par l'alliage de Wood qui se maintenait à l'état liquide.

Nous avons opéré dans l'azote et l'argon avec des tiges de carbone de Siemens et de Planchon et des tiges de graphite Acheson, avec des épaisseurs variant de 0 mm. 7 à 3 mm. 6. Toutes ces tiges cassaient aussitôt qu'on dépassait une température variant entre 2800° et 3000° K.

Nous avons essayé d'éviter cette rupture en chauffant, soit progressivement pour calciner et faire évaporer les impuretés, soit en chauffant brusquement pour éviter la fatigue de la tige, mais le résultat était toujours le même, la tige cassait aussitôt que ladite température était atteinte.

On pourrait évidemment éviter la rupture en se servant de tiges beaucoup plus grosses, les serrant entre des électrodes de graphite, mais ceci nécessite la mise en œuvre d'une puissance énorme, et une installation très compliquée, ce qui ne répond pas à notre but qui est d'obtenir une source facile à réaliser et pouvant servir dans des expériences plus ou moins prolongées.

Bien que ces expériences ne nous aient pas donné satisfaction au point de vue de la réalisation d'une source de grande brillance, il nous a semblé utile de leur consacrer les quelques lignes qui précèdent. La re-

cherche des causes de la rupture des tiges minces à une température nettement inférieure à la température de la sublimation, sort du cadre de nos recherches, mais elles pourraient intéresser ceux qui s'occupent spécialement du graphite.

Plusieurs auteurs allemands, dans le but de mesurer la température de fusion (selon ces auteurs) du carbone, ont fait des expériences analogues sur des tiges de grande dimension. Pour le détail de ces travaux nous renverrons aux articles originaux dont nous avons donné la bibliographie complète, nous citerons parmi les plus importants les articles : E, 6, 8, 9.

C. -- CHAUFFAGE DU CARBONE PAR COURANTS INDUITS DE HAUTE FRÉQUENCE

Dans nos essais de chauffage par le courant induit de haute fréquence, nous nous sommes servis d'une installation à étincelles. Pour l'étude de la théorie du chauffage par le courant induit à haute fréquence nous renverrons à la conférence du Pr Ribaud [Journal de Physique et Radium, 3 (1932), 537-554].

Il est toutefois nécessaire de remarquer que pour un laboratoire le moyen le plus rationnel de réalisation des températures élevées est une installation à étincelles.

En effet de telles installations comportent comme parties essentielles un transformateur survolteur dont le secondaire est relié à une batterie de condensateurs ;

cette dernière est susceptible de se décharger dans un circuit comprenant un éclateur et l'enroulement du four. L'éclateur peut être réalisé très simplement par un disque sur lequel on a découpé plusieurs pointes symétriques. Le disque est monté par son centre sur l'arbre d'un moteur électrique, et se trouve situé entre deux plots fixes. Chaque fois qu'une pointe passe devant le plot correspondant, une étincelle jaillit, on peut ainsi, par le choix du nombre des pointes et la vitesse du moteur, fixer le nombre des décharges par seconde. Une telle installation est extrêmement souple et permet, sans modifier le rendement, l'emploi de fours divers avec des épaisseurs d'enroulement différentes. Le montage est très facile et sans encombrement. D'autre part si nous nous servons d'une puissance suffisante nous pouvons obtenir des températures aussi élevées que nous le désirons. Ces températures sont limitées, comme toujours, par les produits réfractaires utilisés, et dont l'étude sort de notre cadre.

Comme four, nous avons préparé au laboratoire de petits modèles dont voici les caractéristiques :

H : hauteur de l'enroulement.	9 centimètres.
N : nombre total des spires.	30
D : diamètre intérieur du solénoïde inducteur.	4 cm. 6
n : nombre de spires sur la hauteur h du creuset.	17

Le solénoïde est constitué par des tubes de cuivre de 1 mm. 7 de diamètre intérieur, de 2 mm. 7 extérieur, et aplatis de 0 mm. 5. Le solénoïde est enroulé sur un tube

de quartz de 3 millimètres d'épaisseur ; diamètre extérieur 46 millimètres, hauteur 30 centimètres.

Le creuset est formé par un cylindre de graphite Acheson de 5 centimètres de hauteur, 2 centimètres de diamètre, percé d'un trou suivant son axe de 3 millimètres de diamètre et de 45 millimètres de profondeur. Un tube conique de graphite est disposé sur l'ouverture supérieure dudit trou et sert pour les visées pyrométriques ; il empêche en même temps l'entrée du noir de fumée dans le creuset. Enfin, pour éviter les vapeurs de carbone qui gênent les mesures, nous avons prévu une circulation descendante d'argon à l'intérieur du creuset : la base du creuset présente deux trous obliques qui viennent déboucher à l'intérieur du creuset à une distance du fond telle que les visées pyrométriques sur ce fond ne soient pas gênées. La partie inférieure du creuset est encastrée dans un autre tube de graphite en forme d'entonnoir qui se termine par une partie très mince de 7 centimètres de longueur (pour éviter une grande perte de chaleur par conduction). Ce tube permet la sortie des gaz à l'extérieur du four et sert en même temps comme support de creuset et le maintient au centre de l'enroulement.

Les vapeurs de carbone dégagées sont entraînées par l'argon et viennent se déposer dans la partie conique de l'entonnoir.

Le calorifugeage est assuré au moyen de noir de fumée calciné à haute température. Une circulation d'eau permanente dans le solénoïde, refroidit ce dernier ainsi que le tube de quartz. L'écartement des spires est assuré par l'interposition de deux couches de fils d'amiante de 1 millimètre d'épaisseur. Un couvercle muni d'une fe-

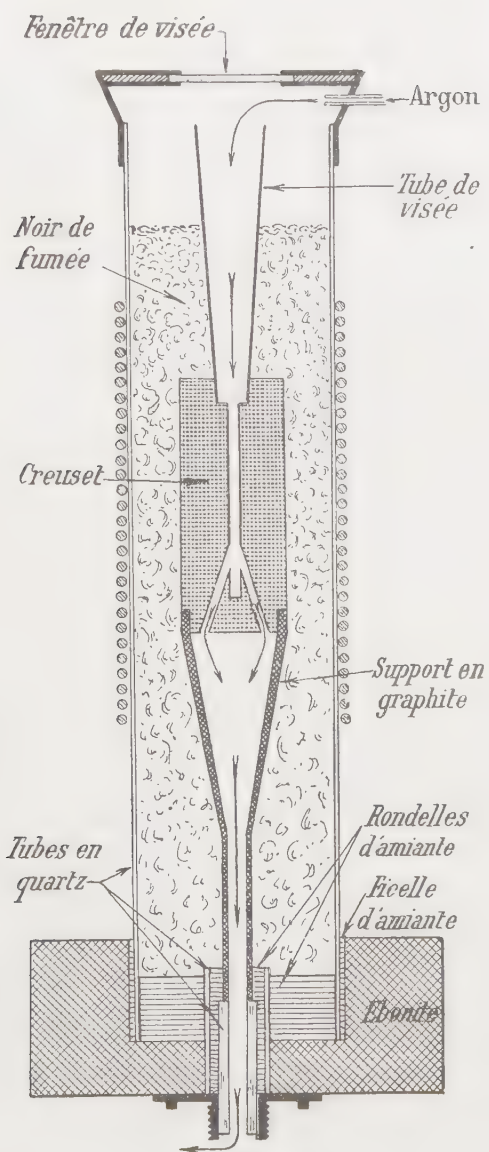


Fig. 4. — Four avec le creuset du graphite à circulation d'argon, servant comme source étalon de grande brillance.

nêtre de visée ferme le four ; l'argon est amené par ce couvercle et sort à travers le système creuset-tube par l'extrémité inférieure du four. Les gaz s'échappent dans l'eau ; les bulles permettent le contrôle de la circulation.

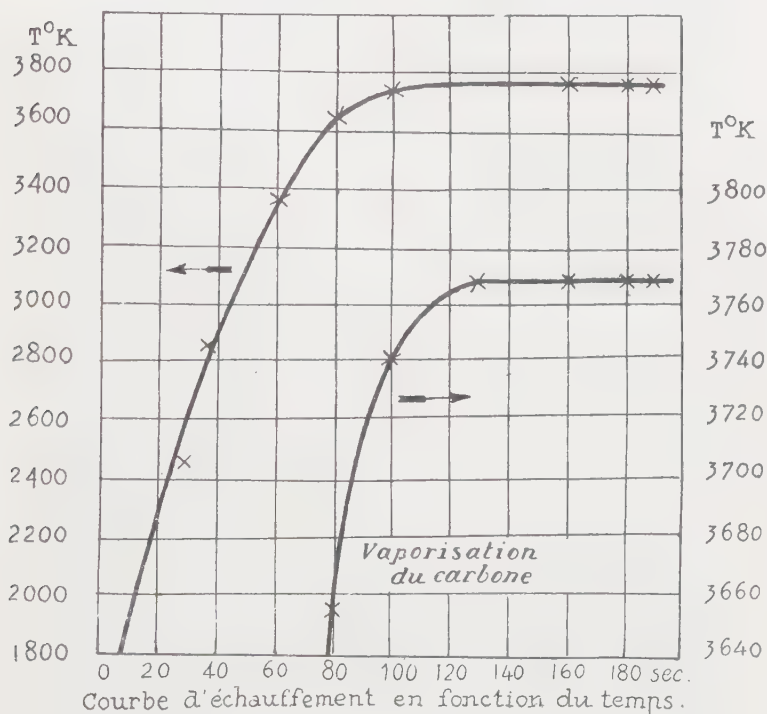
Les mesures de températures sont faites à travers un prisme à réflexion totale au moyen du pyromètre que nous avons décrit au début du chapitre.

Nos expériences se partagent en deux parties : dans la première nous avons en vue la mesure exacte de la température de sublimation du carbone à la pression atmosphérique. Après avoir mis au point le système de creuset à circulation d'argon que nous venons de décrire nous avons pu faire à la pression atmosphérique de très bonnes mesures. La courbe ci-dessous tracée en portant en abscisse le temps et en ordonnée la température, montre le palier très net de la sublimation. Notre valeur de $3770^{\circ}\text{K} \pm 10$ concorde très bien avec des mesures de Fajans, Ryschkewitch, Pirani, etc., effectuées par d'autres méthodes ; la dispersion de nos mesures est toutefois beaucoup plus faible.

Nous avons opéré avec des densités de courant variant de 60 à 88 ampères H. F. ; les résultats des mesures sont concordants et on peut admettre que le palier observé est absolument indépendant de la densité du courant. En raison de la stabilité et de l'assurance qu'on peut avoir dans les mesures pyrométriques il est extrêmement avantageux d'adopter ce dispositif comme source d'éta-
lon de grande brillance. La condition du corps noir étant réalisée on est à l'abri de toute source d'erreur dans les mesures de température, tandis que la fixité du point de visée (contrairement au cratère de l'arc) permet

une comparaison très sûre et une extrapolation facile.

Au cours de nombreuses mesures que nous avons effectuées l'écart maximum des différentes mesures à la



valeur 3770° K que nous avons adoptée est de 10 degrés c'est une approximation largement suffisante pour toute comparaison photométrique. En effet, si nous calculons d'après la formule de Ives :

$$\log B = 7,1842 - 1,1444 \left(\frac{10^4}{T} \right) + 0,00736 \left(\frac{10^4}{T} \right)^2$$

la variation relative de la brillance B, nous trouvons pour $T = 3770^{\circ} \text{ K}$:

$$\frac{\Delta B}{B} = 0,00080 \quad \Delta T = 0,0008 \cdot 10 = 0,008 ;$$

c'est une précision de l'ordre de 1 pour 100 couramment admise dans les meilleures mesures photométriques.

Remarque. — Pour les températures au-dessous de 3700° K où il n'y a pas une évaporation rapide, l'emploi de ce système comme une source de comparaison se révèle extrêmement pratique. En réglant la puissance de l'installation on peut maintenir la température du creuset autour d'un point voulu ; dans ce cas il ne s'agit plus évidemment d'une source étalon, mais une source de grande brillance se prêtant avec grande facilité pour les comparaisons nécessaires dans certaines mesures, celles de la température des flammes par exemple.

FOURS DE HAUTE FRÉQUENCE SOUS PRESSION

Dans la seconde partie de nos expériences nous avons en vue l'étude de comportement et la dépendance de la température de sublimation du carbone avec la pression.

A cet effet nous avons réalisé un four de haute fréquence sous pression. Le four proprement dit est du modèle décrit plus haut, l'enceinte de pression est le cylindre dont nous nous sommes servis pour nos expériences de l'arc sous pression ; nous avons simplement

modifié le couvercle de fermeture. Sur ce couvercle est

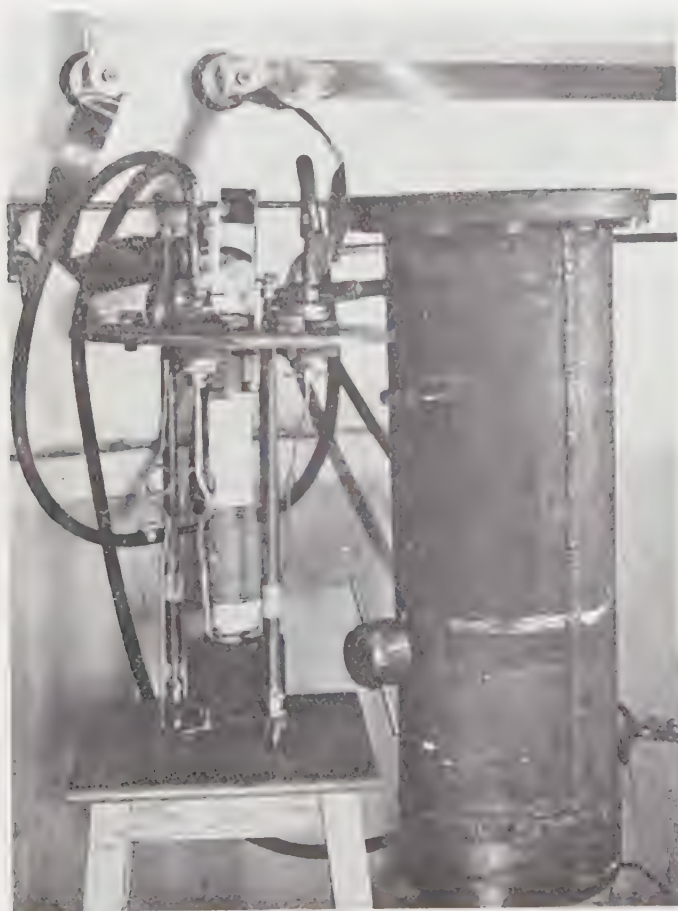


Fig. 5. — Installation du tour à haute fréquence sous pression

fixée la fenêtre de visée ainsi que quatre passages isolés

ROCHAN ZAER.

11

pour l'entrée des deux électrodes, la sortie de l'eau de refroidissement et la sortie de circulation de l'argon

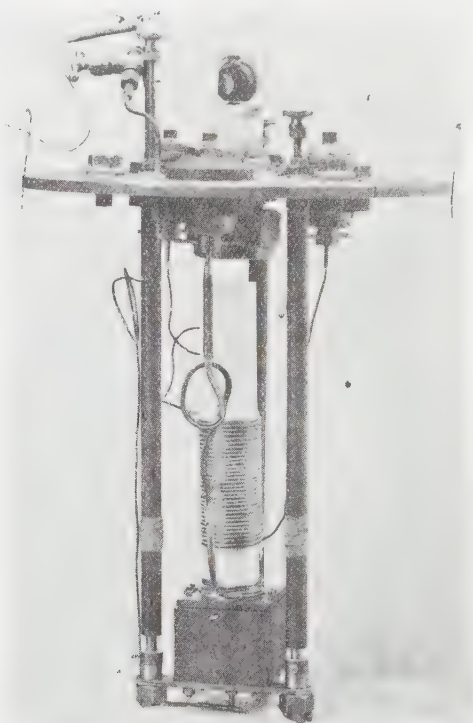


Fig. 6. — Four à haute fréquence sous pression.

dans le four. L'isolement électrique est obtenu par des pièces en ébonite dont le diamètre, dans la partie superficielle, est de 70 millimètres. Par un système de presse-étoupe ces pièces sont serrées contre la plaque métallique qui constitue le couvercle, ainsi l'étan-

chéité à la pression est assurée. Trois tiges filetées traversant le couvercle maintiennent le four en place. Des raccords vissés mettent le four en communication avec l'installation, à travers les pièces isolantes d'ébonite. Enfin les trois tiges précitées permettent de régler de l'extérieur, en soulevant ou descendant le four, la direction du faisceau lumineux.

Pour éviter l'effet de l'induction sur les parois métalliques de l'enceinte, on a été obligé de choisir un cylindre plus grand que ce qu'exigeait l'encombrement du four employé. On est obligé d'autre part de se servir de l'argon comme gaz de pression ; ceci pour éviter la formation de corps étrangers qui troublent le champ de visée. Afin d'éviter une trop grande dépense d'argon nous avons préparé un vase avec des plaques d'ébonite de dimension nécessaire pour contenir le four. On a rempli les parties environnantes avec du sable. Le four une fois préparé à l'extérieur et fixé sur le couvercle, on le fait entrer en bloc dans l'enceinte, le couvercle se place sur les bords du cylindre que l'on ferme avec des boulons et le four se place dans le vase d'ébonite.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES

Des expériences que nous avons effectuées jusqu'ici on peut conclure qu'on est bien en présence d'un phénomène de sublimation. Les creusets chauffés subissent une évaporation superficielle très intense. Les particules

vaporisées viennent se condenser le long du creuset dans la couche du calorifuge qui est plus froide. Si on prolonge le chauffage, le diamètre du creuset peut être réduit de la moitié et même des deux tiers. La surface extérieure comporte, après l'opération, des rugosités telles qu'il est impossible d'entrevoir un phénomène de fusion. De plus il n'y a aucun signe de ramollissement ou d'affaissement de la masse, et ceci aussi bien pour la pression atmosphérique que pour des pressions de l'ordre de 5 atmosphères sous lesquelles nous avons fait plusieurs expériences.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR L'ÉQUILIBRE ET LA CHALEUR DE SUBLIMATION DU CARBONE SOLIDE EN VAPEUR

Pour compléter notre étude expérimentale, il nous semble utile de consacrer quelques lignes à des considérations théoriques fondées sur les données spectroscopiques. Nous ne pouvons pas tirer une conclusion définitive, car malheureusement les spectroscopistes ne sont pas d'accord sur l'énergie de dissociation de C^2 en C et dans nos calculs ce terme a un rôle prépondérant ; mais de toute façon on peut avoir une idée de l'ordre de grandeur des valeurs théoriques et voir dans quelle mesure elles coïncident ou non avec l'expérience.

Il y a trois spectres de bandes attribués à la molécule C^2 : le système ${}^1\Pi_g \rightarrow {}^1\Pi_u$; les bandes de Swan ${}^3\Pi_g \rightarrow {}^3\Pi_u$

et le système ${}^3\text{II}$. Ce dernier est l'état énergétique le plus bas qu'on connaisse d'une façon définitive, et c'est probablement l'état normal. Les produits de dissociation des états électroniques entre ${}^3\text{II}_u$ et ${}^3\text{II}_g$ qui contient ${}^1\text{II}_u$ sont vraisemblablement deux atomes de carbone normal ${}^3\text{P}$.

Pour l'énergie de dissociation de C^2 en deux atomes ${}^3\text{P}$ on trouve les deux chiffres suivants : 7,0 volts (donné par Weitzel) et 5,5 volts (par Mulliken). La discussion de l'exactitude de l'un ou de l'autre, sort de notre compétence. Nous employons dans les calculs les deux chiffres ; comme ces chiffres sont des valeurs extrêmes on peut avoir ainsi les deux limites ; la valeur exacte est probablement comprise entre ces limites.

CALCUL DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE K_p . — Pour calculer la constante K il nous faut déterminer les valeurs numériques des termes qui figurent dans les formules a , b , et 10 du chapitre II :

Température caractéristique de vibration θ . — On a pour l'énergie de vibration dans l'état inférieur des bandes de Swan $\nu = 1\,629,88\text{ cm}^{-1}$.

On a donc

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{6,55 \cdot 10^{-27} \times 1\,629,88 \times 3 \cdot 10^{10}}{1,37 \cdot 10^{-16}} = 2\,337^\circ \text{ K} ;$$

$$F\left(\frac{\theta}{T}\right) = F\left(\frac{2\,337}{3\,770}\right) = 4,583.$$

Multiplicité électronique. — Pour les atomes de car-

bone dans l'état 3P il n'y a pas de spin nucléaire, et comme les séparations sont très petites et la température très élevée, la multiplicité électronique peut être prise égale à 9. De même pour la molécule C^2 dont les termes de multiplicité électronique sont celles de 3H on peut prendre la valeur 5.

Moment d'inertie. — Le moment d'inertie I peut être calculé à partir de la distance entre les atomes qui est de $1,31 \cdot 10^{-8}$ cm. On trouve facilement la valeur

$$16,9 \cdot 10^{-40}.$$

Énergie de dissociation à 0°. — On a pour la valeur de U_0 en prenant les deux chiffres précités de 5,5 et 7,0 volts les valeurs respectives de 126 000 et 161 000 cal./mol. Le nombre s est enfin égal à 2.

Portant ces chiffres dans les formules précitées du chapitre II on trouve pour la constante K_p , pour

$$p = 1 \text{ atm.} \quad \text{et} \quad T = 3\,770^\circ \text{ K}$$

les deux valeurs respectives de 5,8 et 0,049 correspondant à 5,5 et 7,0 volts.

Il en résulte une fraction de dissociation α de C^2 en $2C$ égale respectivement à 0,77 et 0,11.

Nous avons, d'après la formule (11) du chapitre II,

$$K_p = \frac{p_c^2}{p_{c_2}},$$

p_c et p_{c_2} étant respectivement les pressions partielles de carbone monoatomique C et diatomique C^2 .

Nous avons d'autre part dans le cas actuel :

$$p_t = p_c + p_{c_2} = 1,$$

de ces deux relations on tire les deux valeurs des pressions partielles respectives de $p_c = 0,869$ ou $0,248$ et $p_{c_2} = 0,131$ ou $0,752$, suivant qu'on prend pour U_0 , 5,5 ou 7,0 volts.

Vaughan et Kistiakowsky (E. 15) ont fait une étude comparative sur la chaleur de sublimation du carbone.

Pour les détails nous renvoyons à l'article original.

Nous remarquons seulement en ce qui concerne le calcul de la chaleur de sublimation de C^2 en C, que ces auteurs partent des valeurs de pression de vapeur prises à $4\,200^\circ\text{K}$; par extrapolation à la température de $3\,800^\circ\text{K}$ ils trouvent une pression partielle p_c de 84 mm. 2 et p_{c_2} égale à 65 mm. 1, soit une pression totale de 149 mm. 3 de mercure.

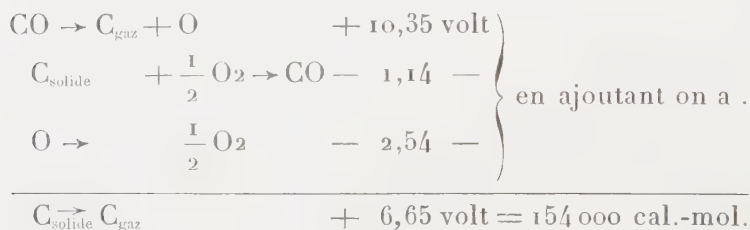
Se servant de ces données ils calculent la chaleur de sublimation de C^2 en C et trouvent des valeurs nettement supérieures à la valeur expérimentale admise par Kohn et Guckel, Fajans, etc. Il est à remarquer que la température de sublimation $3\,800^\circ\text{K}$ est celle qui est relative à la pression atmosphérique, donc à une pression totale égale à 1 atmosphère. Nous avons calculé la chaleur de sublimation au moyen de la formule dont ces auteurs se sont servis, en prenant seulement pour p_c au lieu de 84 mm. 2 admise par ces auteurs les valeurs 0,869 et 0,248 atmosphère que nous avons trouvées plus haut. Nous obtenons ainsi pour la chaleur de sublimation les valeurs 143 000 et 156 000 cal./mol. ; dont la première est très exactement la moyenne des deux valeurs expérimentales

de 141 000 donnée par Kohn et Guckel et 147 000 admise en dernier lieu par Fajans.

Pour plus de clarté nous résumons dans le tableau ci-dessous les calculs qui précèdent :

U_0	K_p (1 atm.)	p_c	p_{c_2}	α	λ_0
5,5 v.	5,8	0,869 atm.	0,131	0,77	143 000
7,0 v.	0,049	0,248 atm.	0,752	0,11	156 000

On peut calculer également la chaleur de sublimation du carbone solide en carbone vapeur en se servant de l'énergie de dissociation de CO en C vapeur et oxygène atomique :



La valeur de 10,35 donnée pour l'énergie de dissociation de CO est une valeur moyenne, on trouve dans la littérature des chiffres différents, les uns plus forts, les autres plus faibles.

CONCLUSION

En procédant aux expériences que nous venons de décrire, sur le chauffage du graphite par divers procédés, notre but principal, à savoir, la réalisation d'une source de grande brillance, fut atteint. Notre système creuset-four à circulation d'argon dont nous avons décrit les détails et donné le schéma (p. 157) permet la réalisation d'un étalon de grande brillance, remplit toutes les conditions et présente tous les avantages que l'on peut exiger d'une source-étalon, dans la limite de la précision photométrique courante. Ce système donne également la possibilité d'entreprendre des études spectroscopiques très intéressantes sur la vapeur de carbone aussi bien par émission que par absorption et lever l'incertitude qui existe encore dans les données spectroscopiques du carbone, et préciser ses propriétés atomiques et moléculaires.

En ce qui concerne l'étude de la vaporisation du carbone et les phénomènes de sublimation ou de fusion, nos mesures sur l'arc électrique étendues jusqu'à des pressions de 20 atmosphères confirment les conclusions de Kohn et Guckel. La pente de la droite $\log. P = f\left(\frac{1}{T}\right)$

tracée d'après nos mesures entre 1 et 20 atmosphères est sensiblement la même que celle de Kohn et Guckel relative à l'intervalle de 1 à 5 atmosphères. La légère différence existante est due au fait que ces auteurs ont admis la valeur 4200° K pour la température de brillance du cratère à la pression atmosphérique, alors qu'elle est de 3770° K, comme nous l'avons démontré aussi bien par la mesure sur le cratère de l'arc que pour celle du palier de sublimation, au moyen de notre source-étalon.

Les valeurs des chaleurs de sublimation calculées (p. 168) par la méthode statistique avec les deux valeurs extrêmes de la chaleur de dissociation de C^3 en atomes C (5,5 et 7 volts) qu'on trouve dans la littérature s'encadrent les résultats expérimentaux. Enfin l'aspect de nos creusets après opération permet de constater d'une façon évidente l'absence de tout phénomène de fusion.

En terminant j'ai la grande joie et le privilège de pouvoir présenter l'expression de mes sincères gratitude et vifs remerciements à Monsieur le Professeur G. Ribaud qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui a suivi de très près mes études expérimentales et théoriques, pour ses enseignements quotidiens, pour ses conseils précieux et sa bienveillance.

Je remercie la Société du Gaz de Paris d'avoir mis à ma disposition le matériel et les ateliers mécaniques de son Laboratoire des Recherches Physiques. Le concours et collaboration des ingénieurs et du personnel de ce laboratoire m'a été précieux, je leur adresse mes vifs remerciements.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE A.

Détermination de la température des flammes.

1. DAVID W. T. et DAVIS W. — Mesure de temp. dans les combustions gazeuses ; Phil. Mag. **9** (1930), 402-414.
2. DAVID W. T. et JORDAN. — Mesure de temp. dans les combustions gazeuses ; Phil. Mag. **12** (1931), 1043-57.
3. DAVID W. T. et JORDAN. — Mesure de temp. dans les combustions gazeuses ; Phil. Mag. **17** (1934), 172.
4. GRIFFITH I. O. — La mesure des températures très élevées ; Nature, **112** (1923), 589.
5. HENNING et TINGWALDT. — La temp. de la flamme oxy-acétylénique ; Zts. f. Phys. **48** (1928), 805-823.
6. LEWIS, SEEMAN et JONES. — Détermination expérimentale des temp. maxima de combustion de mélanges combustibles complexes et méthode de calcul ; J. Frank. Inst. **215** (1934), 149.

7. G. RIBAUD. — Conférences d'actualités scientifiques ; Hermann et C^{ie}, Paris.
8. — — Calcul de temp. des flammes et leur teneur en hydrogène ; C. R. **190** (1930), 369.
9. — — Traité de Pyrométrie optique ; Édition de la Revue d'optique, Paris (1931).
10. — — Mesure des températures ; Collection Armand Colin (1935), Paris.
11. — — et A. ROCHAN. — Sur le calcul des températures des flammes ; C. R. **200** (1935), 665.
12. P. MONTAGNE. — Thèse de Doctorat, Paris, 1934.
13. SHIRODKAR A. — La mesure de température d'une flamme de gaz d'éclairage par la méthode des particules α ; Phil Mag. **15** (1933), 426-440.
14. LE CHATELIER C. — Calcul des températures théoriques de combustion ; Chaleur et Industrie (1934), 329-330.

LISTE B.

*Chaleurs spécifiques des gaz parfaits
(Travaux les plus importants
parus dans les dix dernières années).*

1. UREY (H. C.) — Ch. Sp. et entropie des gaz di et polyatomiques ; J. Am. Chem. **45** (1923), 1445-1455.
2. LEDUC (A.). — Ch. Sp. des gaz et vitesse du son, cas particulier de l'air ; C. R. **178** (1924), 1148.

3. KARWAT (E.). — La détermination de la capacité calorifique de quelques gaz condensés ; Zts. f. Phys. Chem. **112** (1924), 467-485.
4. PARTINGTON. — Ch. Sp. de l'oxygène (méthode calorimétrique); Proc. Roy. Soc. (London), A **105** (1924), 225.
5. TRAUTZ et HEBBEL. — Ch. Sp. de l'hydrogène (calorimétrie); Ann. der Physik, **74** (1924), 285.
6. PARTINGTON J. R. et CARROLL M. F. — Ch. Sp. de l'oxyde de carbone; Phil. Mag., **49** (1925), 665-680.
7. BRINKWORTH. — Ch. Sp. de l'hydrogène (compression adiabatique), Proc. Roy. Soc. (London), A **107** (1925), 510.
8. PARTINGTON et HOWE. — Ch. Sp. de l'hydrogène (compression adiabatique); Proc. Roy. Soc. A **109** (1925), 286.
9. GIACOMINI F. A. — Variation avec la temp. des ch. sp. mol. des quelques gaz; Phil. Mag. **59** (1925), 146-156.
10. Von VLECK J. H. et HUTCHISSON E. — Sur la théorie quantique de la ch. sp. de l'hydrogène; Phys. Rev. **28** (1926), 980-1021, 1022-1029.
11. BRINKWORTH. — Les rapports des ch. sp. de l'azote à la pression atmosphérique; Proc. Roy. Soc., **111** (1926), 124-133.

12. BENNEWITZ et SPLITTERGERBEN. — Chaleur spécifique de l'acide carbonique au point critique ; Zts. f. Physik Chem. **124** (1926), 49-65.
13. HICKS et MITCHELL. — Calcul des ch. sp. ; J. Am. Chem. Soc. **48** (1926), 1520.
14. DIEKE. — Ch. sp. de l'hydrogène ; Phys. Rev. **27** (1926), 639.
15. SHILLING W. — Calcul des ch. sp. mol. des gaz à partir des constantes d'équilibre ; Trans. Faraday Soc. **22** (1926), 377-400.
16. WITMER E. — Les ch. sp. de rotation et de vibration des gaz diatomiques. Phys. Rev. **29** (1927), 918.
17. KLINKHARDT. — Mesure des ch. sp. aux hautes temp. par bombardement électronique. Ann. der Phys. **84** (1927), 167-200.
18. SCHMIDT H. — Ch. sp. moyenne des gaz ; Zts. f. tech. Phys. **9** (1928), 81-92.
19. SHILLING et PARTINGTON. — Ch. sp. de l'oxygène et azote (vitesse de son) ; Phil. Mag. **6** (1928), 920.
20. EASTMAN. — Ch. sp. de CO² (experimental) ; Bureau of Mines Technical paper (1927), 445.
21. CORNISH et EASTMAN. — Ch. sp. de l'hydrogène (vitesse du son) ; J. Am. Chem. Soc. **50** (1928), 627.
22. HUTCHISSON. — Calcul des ch. sp. ; J. Am. Chem. Soc. **50** (1928), 1895.

23. KNOBLANCH O. et KOCH W. — Ch. Sp. de vapeur d'eau surchauffée sous pression de 30 à 120 atm. et pour des temp. jusqu'à 450° C; *Naturwiss.* **17** (1929), 269-270 (calorimétrie).
24. CHOPIN. — Ch. sp. de l'azote et l'acide carbonique; *C. R.* **188** (1929), 1660.
25. NERNST W. et WOLH K. Ch. sp. à haute temp.; *Z. f. tech. Phys.* **10** (1929), 608.
26. JAZYANA W. — La ch. sp. interne des corps; *Z. Physik*, **57** (1929), 341.
27. EUCKEN et LUDE — Ch. sp. de O², N², CO (comp. adiabatique); *Z. Phys. Chem. B* **5** (1929), 492.
28. NEWITT. — Ch. sp. de N² et CO (explosion); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 125** (1929), 119.
29. GIAUQUE. — Ch. sp. de H² aux basses temp.; *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1930), 4816.
30. KING et PARTINGTON. — Ch. Sp. de O² (calorimétrie); *Phil. Mag.* **9** (1930), 1020.
31. HOXTON L. G. — Sur la variation avec la pression des ch. sp. des gaz déduite des valeurs des compressibilités; *Phys. Rev.* **36** (1930), 1091-95.
32. BLACKETT P. M. et RIDEAL E. K. — Mesure des ch. sp. relatives des gaz à haute temp.; *Nature*, **125** (1930), 816-817.
33. WORKMAN E. J. — Une nouvelle méthode pour mesurer la variation des chal. sp. des gaz avec la pression; *Phys. Rev.* **35** (1930), 667.

34. BRINKWORTH. — Sur la variation des ch. sp. de l'hydrogène et l'azote avec la temp. ; Proc. Roy. Soc. **126** (1930), 675.
35. CHAPMAN S. — Sur la mesure des ch. sp. des gaz ; Proc. Roy. Soc. **126** (1930), 204-224.
36. KRASE N. W. et MACKEY B. H. — Méthode et appareil pour la mesure à la temp. ordinaire, des ch. sp. des gaz sous fortes pressions ; J. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 108-115.
37. MACKEY B. H. — Méthode et appareil pour la mesure aux temp. élevées des chal. sp. des gaz sous fortes pressions ; J. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 5111-5114.
38. HENNING et JUSTI. — La part contributive de l'énergie de vibration dans les ch. sp. de quelques gaz et de la vapeur d'eau d'après les observations du Reichanstalt ; Z. f. tech. Phys. **11** (1930), 191-194.
39. DEMINGS W. E. et SCHUPE L. E. — Sur la capacité calorifique des gaz aux basses pressions ; Phys. Rev., **37** (1931), 222.
40. HENRY. — Ch. sp. O₂ (calorimétrie). Proc. Roy. Soc. (London), A **133** (1931), 492.
41. GODNIEV. — Sur la capacité thermique des gaz sous hautes pressions ; J. Chim. gén. (russe), **1** (1931), 684.
42. WORKMAN. — Une nouvelle méthode pour mesurer la variation des ch. sp. C_p des gaz avec la pres-

- sion. Phys. Rev. **36** (1931), 1083-1090 ; Appl. à O² et N², *ibid.*, **37** (1931), 1345-1355.
43. HENRY P. S. — Ch. sp. de l'air de l'azote et de l'oxygène de 20 à 370° C. ; Proc. Roy. Soc. **133** (1931), 492.
44. TRAUTZ M. et BADSTUBNER W. — L'évaluation des ch. sp. des gaz à partir des courbes de pression de vapeur saturante ; Ann. der Physik, **8** (1931), 185-202.
45. TRAUTZ et GURSCHING M. — Mesure de chaleur sp. des gaz à volume constant par la méthode électrique différentielle ; Ann. der Phys. **4** (1930), 985 ; *ibid.*, 1927 et 1928.
46. CLAYTON J. O. et GIAUQUE W. F. — Ch. sp. et entropie de l'oxyde de carbone ; J. Am. Chem. Soc. **54** (1932), 2610-2626.
47. KNESER H. O. — Ch. sp. vibrationnelle de gaz carbonique ; Nature, **129** (1932), 797-798.
48. DAVID W. T. — Ch. sp. des gaz aux temp. élevées ; Nature, **129** (1932), 942.
49. WEYDANZ W. — La ch. sp. C_p de l'azote ; Z. f. tech. Phys. **13** (1932), 233-237.
50. HENRY P. S. H. — Ch. sp. des gaz diatomiques, Nature, **129** (1932), 200.
51. EUCKEN et MUCKE. — Ch. sp. de N² et CO (comp. adiabatique) ; Z. Phys. Chem. B **18** (1932), 167.

52. WOHL et MAGAT. — Ch. sp. de H^2 (explosion); Z. Phys. Chem. B **19** (1932), 117.
53. VINEY J. E. — La ch. sp. de rotation dans le cas des molécules poly-atomiques et pour des temp. élevées. Proc. Camb. Phil. Soc. **29** (1933), 142. Correction par même auteur, même journal; page 407.
54. TRAUTZ H. et BLUM H. — Critique de la méthode différentielle électrique pour la mesure de C_v dans les gaz. Nouvelles mesures de C_v pour l'anhydride carbonique; Ann. der Phys. **16** (1933), 362.
55. GIAUQUE et CLAYTON O. — Ch. sp. et entropie de N^2 ; J. Am. Chem. Soc. **55** (1933), 4875-4889.
56. LEWIS B. et G. Von ELBE. — Ch. sp. de O^2 aux temp. élevées (explosion d'ozone); J. Am. Chem. Soc. **55** (1933), 511-519.
57. JOHNSTON L. et CHAMPTON A. T. — Courbes des capacités calorifiques des gaz simples J. Am. Chem. Soc.: NO, **55** (1933), 153-172.
58. — WALKER M. K. — Oxygène, **55** (1933), 172-186.
59. — DAWSON D. H. — OH neutre, **55** (1933), 2744-2753.
60. — DAVIS. — CO et N^2 , **56** (1934), 271-276.
61. — Hydrogène, **56** (1934), 1045-1047.

62. KASSEL L. — Fonctions thermodynamiques de NO et CO² ; J. Am. Chem. Soc. **56** (1934), 1838-1842.
63. MAX TRAUTZ et HEINRICH A. — Calculs des ch. sp. d'après les données spectroscopiques (air, O², N², Cl², Cl) ; Ch. sp. rotationnel de vapeur d'eau ; Z. Physik, **89** (1934), 1-23.
64. ZEISE H. — Calcul des ch. sp. énergie libre, et équilibre à partir des données spectroscopiques ; Z. Electrochemie, **39** (1933) 758 et 895 ; **40** (1934), 662-669.
65. RIBAUD G. — Variation des ch. sp. des gaz parfaits avec la température ; Journal de Phys. et Radium, **6** (1935), 55-64.

LISTE C.

Quelques références relatives aux données spectroscopiques nécessaires pour le calcul des chaleurs spécifiques et constantes d'équilibre par les méthodes actuelles.

a) Oxygène :

1. RUNGE. — Pysica, **4** (1921), 254.
 2. SCHUMANN. — « Smithsonian contributions to Knowledge », **29** (1903), 1413.
- L. et E. BLOCH. — C. R. **158** (1914), 1161.
- MECKE. — Z. physik, **60** (1930), 59 et **73** (1931), 139.

3. DIEKE et BABCOCK. — Proc. Nat. Aca. Sci. **13** (1927), 670.
4. OSSENBRUGGEN. — Z. Phys. **49** (1928), 167.
5. MULLIKEN. — Phys. Rev. **32** (1928), 213, et 880 et 186.
6. VAL VELK. — Phys. Rev. **31** (1928), 608.
7. BIRGE et SPONER. — Phys. Rev. **28** (1926), 259.
8. GIAUQUE et JOHNSTON. — J. Am. Chem. Soc. **51** (1929), 1438 et 3528.
9. MECKE et BAUMMAN. — Z. Physik, **73** (1931), 239.
10. BABCOCK et HOGE. — Phys. Rev. **39** (1932), 550.
11. KURT et PHIPPS. — Phys. Rev. **34** (1929), 1357.
12. PASCHEN. — Naturwissenschaften, **34** (1932), 752.
13. HUND. — Z. Phys. **51** (1928), 759 ; **63** (1930), 726.
14. HUCKEL. — Z. Phys. **60** (1930), 442.
15. LEWIS et Von ELBE. — Phys. Rev. **41** (1932), 678.

b) H^2 , CO, N^2 , OH :

1. BIRGE et HOPFIELD. — Astrophys. J. **68** (1928), 276.
2. BONHOEFFER. — Z. Phys. Chem. **139** (1929), 73.
3. HULTHEN et ZUMSTEIN. — Phys. Rev. **28** (1926), 13.
4. WILSON. — J. Opt. Soc. **17** (1918), 37.
5. KEMBLE. — Phys. Rev. **30** (1927), 387.

6. BIRGE. — Phys. Rev. **28** (1926), 1157.
7. JEPPESEN. — Phys. Rev. **44** (1923), 165.
8. READ. — Phys. Rev. **45** (1934), 752.

c) CO².

1. BARKER. — Astrophys. J. **55** (1922), 391.
2. MATIN et BARKER. — Phys. Rev. **41** (1932), 291.
3. DICKINSON, DILLON et RASETTI. — Phys. Rev. **34** (1929), 582.
4. FERMI. — Z. Phys. **71** (1931), 250.
5. DENISON. — Phys. Rev. **41** (1932), 304 ; **43** (1933), 716 ; **44** (1933), 99.
6. BARKER. — Phys. Rev. **45** (1934), 1-3.

d) *Spectre de rotation et vibration de H²O :*

1. KUHNE. — Z. Phys. **84** (1933), 722.
2. BAUMANN et MECKE. — Z. Phys. **81** (1933), 445.

LISTE D.

Énergie de dissociation.

1. SAVARD (J.). — Énergie de formation des molécules non polaires ; J. de physique et radium, **5** (1934), 27.

2. SAVARD (J.). — J. de physique et radium, **4** (1933), 650-664.
3. SAVARD (J.). — C. R. **197** (1933), 1222.
4. MAGAT. — L'énergie de dissociation de H^2O ; C. R. **197** (1933), 1216.
5. LOZIER (W.). — Chaleur de dissociation de H^2 et N^2 ; Phys. Rev. **44** (1933), 575.
6. HERZBERG et SPONER. — Chaleur de dissociation de molécule d'azote ; Z. Physik. B. **26** (1934), 1-7.
7. Pour les déterminations antérieures à 1932, voir le 2^e suppl. de table de Landolt (1932), p. 1616.

LISTE E.

*Sur le carbone**(fusion, sublimation, chaleur de vaporisation).*

1. LUMMER. — Verfluss. der Kohle, Leipzig (1914).
2. KOHN. — Zs. f. Phys. **3** (1920), 145.
3. KOHN et GUCKEL. — Z. Phys. **27** (1924), 341.
4. — Naturwiss. **12** (1924), 139.
5. WERTENSTEIN et JEDERZEJEWSKI. — C. R. **177** (1933), 316.
6. RYSCHKEWITSCH. — Z. Elek. Chem. **31** (1925), 54.

7. RYSCHKEWITSCH et FAJANS. — Z. Elek. Chem. **31** (1925), 63.
 8. RYSCHKEWITSCH et MERCK. — Z. Elek. Chem. **32** (1926), 42.
 9. ALTERTHUM, FEPSE, PIRANI. — Z. Elek. Chem. **31** (1925), 313.
 10. HAGENBACH et LUTHY. — Naturwiss. **12** (1924), 1183.
 11. FAJANS et RYSCHKEWITSCH. — Naturwiss. **12** (1924), 304.
 12. FAJANS. — Z. Phys. **3** (1920), 101.
 13. SAVARD. — (Voir liste D, 1).
 14. MARSCHALL (A.-L.) et NORTON (F.-J.). — J. Am. Chem. Soc. **55** (1933), 431-432.
 15. VAUGHAN et KISTIAKOWSKY. — Calcul de la chaleur de sublimation de carbone ; Phys. Rev. **40** (1932), 457.
-

LISTE DES TABLEAUX NUMÉRIQUES

	Pages.
Tableau I. — Distribution électronique et rotationnelle des molécules oxygène au-dessous de 10° K.	24
Tableau II. — Distribution des molécules oxygène parmi les niveaux vibrationnels de l'état normal $^3\Sigma$ et l'état excité $^1\Sigma$	25
Tableau III. — Séparations des neufs premiers niveaux vibrationnels de l'oxygène.	30
Tableau IV. — Distribution de l'atome d'oxygène dans les niveaux 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 , 1S_0	38
Tableau V. — Chaleur spécifique de l'oxygène atomique en tenant compte de la contribution due aux sauts électroniques	39
Tableau VI. — Chaleur spécifique moléculaire vraie à pression constante de l'oxygène entre 0,02 et 300° K.	40
Tableau VII. — Chaleurs spécifiques moléculaires vraies à pression constante des gaz parfaits.	41
Tableau VIII. — Chaleurs spécifiques moyennes entre 300 et T° K :	
A) Chaleurs spécifiques moléculaires.	42
B) Chaleurs spécifiques par-kilogramme.	45
C) Chaleurs spécifiques par mètre cube.	47

Chaleurs spécifiques moléculaires, vraies à pression.
Constantes des gaz sous diverses pressions et à des
différentes températures

Tableau IX. — Oxygène.	49
Tableau X. — Azote.	50
Tableau XI. — Hydrogène.	50.
Tableau XII. — Anhydride carbonique	51
Tableau XIII. — L'air.	51
Tableau XIV. — Chaleurs spécifiques apparentes.	52
Tableau XV. — Données numériques nécessaires pour le calcul des constantes d'équilibre.	56
Tableau XVI. — Constante d'équilibre K_p et la fraction de dissociation α à la pression atmosphérique.	63

TEMPÉRATURE DES FLAMMES

Tableau XVII. — Chaleur de formation de divers corps à partir des constituants pris à l'état atomique.	80
Tableaux XVIII à XX. — Combustion de l'hydrogène avec des proportions différentes de l'oxygène.	81-84
Tableaux XXI à XXVI. — Combustion de l'acétylène avec des proportions différentes de l'oxygène.	85-90
Tableaux XXVII à XXXI. — Combustion du butane avec des proportions différentes de l'oxygène.	91-99
Tableaux XXXII à XXXVIII. — Combustion du gaz de ville avec des proportions différentes de l'oxygène.	100-106
Tableaux XXXIX à XLIII. — Combustion du carbone avec des proportions différentes de l'oxygène.	107-111
Tableau XLIV. — Combustion de gaz à l'eau dans l'air.	112
Tableau XLV. — Combustion de gaz pauvre dans l'air.	113

Tableaux XLVI à XLVIII. — Combustion de gaz mixte dans l'air	114-116
Tableau XLIX. — La quantité de chaleur obtenue par le préchauffage de l'air de quelques flammes.	117
Tableau L. — Température de combustion de quelques flammes sans préchauffage et avec un préchauffage à 1 000 et à 2 000°.	118, 119
Tableau LI. — Correction à effectuer aux températures calculées au moyen de la loi de Wien.	141
Tableau LII. — Température de brillance de l'arc électrique sous diverses pressions de 1 à 20 kilogrammes.	150

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE.

DÉTERMINATION THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES TEMPÉRATURES DES FLAMMES

CHAPITRE I.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ PARFAITS

	Pages.
INTRODUCTION.	9
Méthode d'Einstein.	10
Terminologies des termes spectraux.	12
Méthode actuelle de la détermination des chaleurs spécifiques avec des données spectroscopiques.	17
Application de la méthode à la détermination de la chaleur spécifique de l'oxygène.	20
Chaleur spécifique des corps tri- et poly-atomiques.	30
Chaleur spécifique des corps mono-atomiques.	31
Chaleur spécifique sous pression.	32
Chaleur spécifique apparente.	36
Tableaux numériques des chaleurs spécifiques.	38-52

CHAPITRE II.

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE FRACTIONS DE DISSOCIATION

Généralités.	53
Détermination des relations permettant le calcul des constantes d'équilibre d'après les données spectroscopiques.	57
Fractions de dissociation.	61
Tableaux numériques des constantes d'équilibre et les fractions de dissociation.	63-65

CHAPITRE III.

CALCUL THÉORIQUE DES TEMPÉRATURES DES FLAMMES

Aperçu des travaux antérieurs.	66
Principe de notre méthode graphique.	71
Exemple de l'emploi d'un graphique appliqué au cas de la combustion de l'hydrogène.	73
Calcul de la composition du mélange gazeux après la combustion.	76
Tableaux numériques et graphiques résumant les calculs effectués pour les flammes les plus importantes.	80-125

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES TEMPÉRATURES DES FLAMMES

Mesure optique directe de la température des flammes.	126
Systèmes de réduction.	130
Résultats des mesures des températures des flammes.	132
Conclusion.	134

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE V.

ÉTUDE DE LA VAPORISATION DU CARBONE
RÉALISATION D'UNE SOURCE DE BRILLANCE ÉLEVÉE

Généralités.	136
Mesure des températures élevées.	137
Arc électrique sous pression.	142
Chauffage du carbone par résistance électrique.	152
Chauffage du carbone par courant induit de hautes fré- quences.	154
Four de haute fréquence sous pression.	160
Considérations théoriques sur l'équilibre et la chaleur de sublimation du carbone solide en vapeur.	165
Conclusion.	169
Bibliographie.	171
Liste des tableaux numériques.	185

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
L'HYDROGÈNE ATOMIQUE

VU ET APPROUVÉ :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

Imprimerie Spéciale de la Librairie L. Rodstein, Paris.

